

Übergangsmetalloxide mit starker Spin-Bahn-Wechselwirkung: Die Honigwabenstruktur unter extremem Druck

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität Augsburg

von

Volker Hermann

Augsburg, Juli 2018



Erstgutachter: Prof. Dr. C. A. Kuntscher

Zweitgutachter: Dr. A. A. Tsirlin

Tag der mündlichen Prüfung: 18.10.2018

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen der korrelierten 4d- und 5d-Honigwabenstrukturen mit starker Spin-Bahn-Wechselwirkung	3
2.1	Die relevanten Wechselwirkungsparameter	4
2.2	Bändermodell	6
2.3	(Relativistischer) Mott-Isolator	7
2.4	Bildung quasimolekularer Orbitale	8
2.5	Kitaev-Wechselwirkungen und der Jackeli-Khaliullin-Mechanismus	10
3	Optische Spektroskopie unter hohem Druck	13
3.1	Grundlagen der Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit Materie	13
3.2	Auswertung der optischen Spektren	17
3.2.1	Kramers-Kronig-Relation und deren Anwendungen auf optische Messungen	17
3.2.2	Drude-Lorentz-Modell	19
3.2.3	Direkte Berechnung der optischen Funktionen aus Reflexion und Transmission	21
3.3	Spektroskopische Methoden	22
3.3.1	Fouriertransformations-Spektroskopie	23
3.3.2	Fouriertransformations-Mikrospektroskopie	29
3.3.3	UV-VIS-Mikrospektroskopie	32
3.4	Mikrospektroskopie unter externem Druck in einer Diamantstempeldruckzelle	33

3.4.1	Erzeugung von Drücken im GPa-Bereich durch Diamantstempeldruckzelle	33
3.4.2	Auswertung der Spektren von Proben in einer Diamantstempelzelle	36
3.4.3	Druckbestimmung in der DAC mit der Rubin Lumineszenz Methode	38
4	Röntgenbeugung an einer Synchrotron Strahlenquelle unter externem Druck in einer Diamantstempelzelle	43
4.1	Grundlagen der Beugung von Röntgenstrahlung an Materie	44
4.2	Experimenteller Aufbau für Röntgenbeugung an der European Synchrotron Radiation Facility	45
4.3	Einkristalldiffraktometrie	46
4.4	Pulverdiffraktometrie	47
4.5	Lineare Elastizitätstheorie und isothermische Zustandsgleichung nach Murnaghan	50
5	Physikalische Eigenschaften ausgewählter A_2MO_3 Honigwabenstrukturen ($A=Li,Na$ und $M=Ir,Rh$)	53
5.1	Kristallstruktur der A_2MO_3 -Verbindungen	53
5.1.1	Kristallstruktur von Na_2IrO_3 , $\alpha-Li_2IrO_3$ und Li_2RhO_3	53
5.1.2	Kristallstruktur von $(Na_{1-x}Li_x)_2IrO_3$	56
5.1.3	Stapelfehler und Zwillingsbildung bei den Honigwabenstrukturen	57
5.2	Optische, elektronische und magnetische Eigenschaften von A_2MO_3	58
6	Auswirkung des chemischen und externen Drucks auf die optischen und strukturellen Eigenschaften der A_2MO_3-Verbindungen ($A=Li,Na$ und $M=Ir,Rh$)	63
6.1	Gegensätzliche optische Auswirkungen externen Drucks, chemischen Drucks und vollständiger Substitution in $(Na_{1-x}Li_x)_2IrO_3$ im Vergleich mit den strukturellen Änderungen	64
6.1.1	Die Kristallstruktur von Na_2IrO_3 unter externem Druck	65
6.1.2	Die optische Eigenschaften von Na_2IrO_3 bei Umgebungsdruck	69

6.1.3	Die optischen Eigenschaften von Na_2IrO_3 unter externem Druck	76
6.1.4	Optische Eigenschaften von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ bei Umgebungsdruck	80
6.1.5	Änderungen an den optischen Eigenschaften durch chemischen Druck im Zusammenhang mit den bisherigen Ergebnissen	87
6.2	Dimerisierung des Ir–Ir-Netzwerkes unter externem Druck und die Auswirkung auf die optischen Eigenschaften von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$	95
6.2.1	Druckinduzierte Dimerisierung der Ir–Ir-Bindungen	95
6.2.2	Einfluss der druckinduzierten Dimerisierung auf die optischen Eigenschaften von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ unter externem Druck	101
6.3	Bildung von Rh–Rh-Ketten unter externem Druck in Li_2RhO_3	112
7	Diskussion	125
7.1	Relativistischer Mott-Isolator <i>versus</i> Quasimolekulare Orbitale	126
7.2	Magnetische Ordnung <i>versus</i> Dimerisierung <i>versus</i> Kitaev-Spinflüssigkeit	128
8	Zusammenfassung	133

Kapitel 1

Einleitung

Die Grundlagenforschung ist ein bedeutendes Mittel zur Sicherung des Fortschritts, denn erst mit der Entwicklung der Silizium-Technologie war der rasante Fortschritt im letzten Jahrhundert möglich. Eine der dieser Technologie nachfolgenden Ideen ist die Entwicklung von Quantencomputern, die allerdings neuartige Materialien voraussetzt. Eine Materialklasse, die sehr viele unterschiedliche und einzigartige physikalische Eigenschaften besitzt, ist die Klasse der Übergangsmetallverbindungen. Unter ihnen befinden sich gute Leiter auf der einen und Isolatoren mit großer Bandlücke auf der anderen Seite. Aber auch seltenere Phänomene wie topologische Isolatoren, Hochtemperatursupraleiter und Mott-Isolatoren mit Metall-zu-Isolator-Übergängen werden von dieser Materialklasse realisiert. Dabei sind schon die elementaren Übergangsmetalle einzigartig. So gehören die einzigen drei bei Raumtemperatur magnetischen Elemente Eisen, Kobalt und Nickel zu den Übergangsmetallen. Aber auch die stark magnetischen Verbindungen enthalten neben seltenen Erden auch Übergangsmetalle und magnetische Effekte wie der Riesenmagnetowiderstand werden bei den Übergangsmetallverbindungen beobachtet. Auch eine Kombination ihrer außergewöhnlichen magnetischen und elektronischen Eigenschaften zu Multiferroika ist möglich und vielversprechende Ideen wie der magnetoelektrischer Effekt, Spintronik oder ein Quantenkompass könnten realisiert werden [1, 2].

All diese Effekte werden dabei von den Zuständen der Elektronen (Ladung und Spin) des Übergangsmetalls hervorgerufen. Die Valenzelektronen eines Übergangsmetallions sind dabei, je nach Kristallstruktur, entweder an diesem Übergangsmetallion lokalisiert, oder frei zwischen Übergangsmetallen an benachbarten Gitterplätzen beweglich. Für lokalisierte Elektronen ist die Beschreibung der physikali-

schen Eigenschaften durch die Atomphysik relevant (auch wenn die umliegende Struktur z.B. durch ein Ligandenfeld Einfluss nimmt). Dagegen ist für bewegliche Elektronen die konventionelle Bandstruktur ein guter Ausgangspunkt. Natürlich können in realen Verbindungen die Elektronen auch durch eine Mischung dieser beiden Grenzfälle dargestellt sein. Der Grundzustand ist dabei von einer Vielzahl von unterschiedlichen Parametern abhängig, wie der Elektron-Elektron-Coulomb-Wechselwirkung, der Spin-Bahn-Wechselwirkung, dem Kristallfeld durch die umgebenden Atome und der elektronischen Konfiguration des Übergangsmetallions (Valenz). Die Verbindung, die hierbei in starkem Interesse der aktuellen Forschung ist, ist Na_2IrO_3 , da bei dieser die genannten Parameter alle auf einer vergleichbaren Energieskala zu finden sind. Die ausgezeichnete Kristallstruktur in der diese Verbindung vorliegt ist die 213-Honigwabenstruktur, in der MO_6 -Oktaeder (M = Übergangsmetall) eine zweidimensionale Honigwabenstruktur bilden. Sie bietet durch ihre Symmetrie eine Basis für eine Vielzahl an seltenen Phänomenen und wird im Zusammenhang mit der Realisierung einer Kitaev-Quantenspinflüssigkeit (einem Spezialfall des Quantenkompass) [3–9], die durch ihre Majorana-Fermionen für Quantencomputer höchst interessant ist [10], relativistischen Mott-Isolator [11–15] und topologischen Isolatoren [15, 16] aber auch der Bildung von quasimolekularen Orbitalen in einer Wabe [17–19] (ähnlich zu Benzol) diskutiert.

Mittels externem Druck und chemischem Druck durch die Substitution von Na mit kleinerem Li wird im Rahmen dieser Arbeit der vieldiskutierte Grundzustand von Na_2IrO_3 eines relativistischen Mott-Isolators in der Nähe einer Kitaev-Quantenspinflüssigkeit, eines topologischen Isolators und/oder der Bildung quasimolekularer Orbitale angepasst. Dieser Druck hat Auswirkungen auf die Bindungsabstände und Bindungswinkel und dadurch auch auf die Überlappung unterschiedlicher Orbitale und die Beweglichkeit der Elektronen. Die elektronischen Eigenschaften werden dabei durch optische Messungen im Bereich der Ir d–d-Anregungen untersucht, wohingegen die Gitterdynamik durch optische Messungen im FIR-Bereich und die strukturellen Eigenschaften durch Röntgenbeugungsexperimente erhalten werden. Um die Auswirkungen der Spin-Bahn- und der Coulomb-Wechselwirkung zu untersuchen, wurden Messungen an Li_2RhO_3 durchgeführt, bei dem das 5d Ir durch das 4d-Analogon Rh ersetzt wurde. Dabei standen zum Zeitpunkt der Arbeit lediglich Pulverproben zur Verfügung, weshalb sich diese Untersuchungen auf das Röntgenbeugungsexperiment beschränkt.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen der korrelierten 4d- und 5d- Honigwabenstrukturen mit starker Spin-Bahn-Wechselwirkung

In diesem Kapitel soll es um die grundlegenden theoretischen physikalischen Eigenschaften der Übergangsmetallverbindungen gehen, mit speziellem Fokus auf die 5d-213-Honigwabenstrukturen mit starker Spin-Bahn-Wechselwirkung, die in dieser Arbeit experimentell untersucht wurden. Diese besitzen IrO_6 -Oktaeder, die über das gemeinsame Teilen einer Oktaederkante eine Honigwabenstruktur (Sechsecke) in einer Ebene aufbauen, wobei im Zentrum jedes Sechseckes ein Alkalimetall sitzt. Weitere, für die Diskussion der grundlegenden Eigenschaften nicht notwendige Details, werden in Abschnitt 5.1 beschrieben.

Die optischen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Honigwabenverbindung $A_2\text{MO}_3$ sind gekennzeichnet von einer Konkurrenz zwischen elektronischer Korrelation U , Spin-Bahn-Wechselwirkung λ , Kopplung nach den Hund-schen Regeln J_{H} und Kristallfeldaufspaltung Δ_{CF} auf vergleichbarer Energieskala, weshalb der Grundzustand dieser Materialien von den exakten Werten dieser Parameter abhängt. So wurde Na_2IrO_3 anfänglich theoretisch als topologischer Isolator interpretiert [16], später wurden ebenfalls der Mott-Isolator [15, 20] und das Modell der quasimolekularen Orbitale [17] von der Theorie ins Spiel gebracht. Experimentelle und theoretische Untersuchungen ergaben schließlich, dass Na_2IrO_3 ein relati-

vistischer Mott-Isolator mit einer Energielücke von ≈ 340 meV ist [12–14, 19, 20], in der Nähe einer Kitaev-Quantenspinflüssigkeit [9, 21, 22] und ebenfalls einen Bandcharakter durch die Bildung von quasimolekularen Orbitalen besitzen könnte [13, 17, 19]. Diese grundlegenden Modelle sollen nun kurz in der Tiefe besprochen werden, wie sie für das Verständnis dieser experimentellen Arbeit notwendig ist.

2.1 Die relevanten Wechselwirkungsparameter

Oktaedrische Kristallfeldaufspaltung

Die d-Orbitale in einem freien Übergangsmetallatom oder -ion sind zunächst alle energetisch entartet. In den Honigwabenstrukturen sind die Übergangsmetallionen (Kationen) in einer oktaedrischen Anordnung von Sauerstoffliganden (Anionen) umgeben. In einem einfachen elektrostatischen Modell bilden diese negativen Punktladungen nun ein Kristallfeld (auch Ligandenfeld) aus, das die Elektronen in den äußeren d-Orbitalen des zentralen Übergangsmetallions beeinflusst. Während für ein kugelsymmetrisches Kristallfeld die d-Orbitale energetisch entartet bleiben, so spaltet ein oktaedrisches Kristallfeld die d-Orbitale in die zweifach entartete e_g (d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$) und die tiefer liegenden dreifach entarteten t_{2g} -Niveaus (d_{xy} , d_{yz} und d_{xz}) auf (siehe Abbildung 2.1). Die Stärke der Aufspaltung $\Delta = 10 Dq$ ist dabei abhängig von den umgebenden Liganden. Die verbleibende Entartung der Orbitale kann durch eine Verzerrung des Oktaeders weiter aufgehoben werden [1].

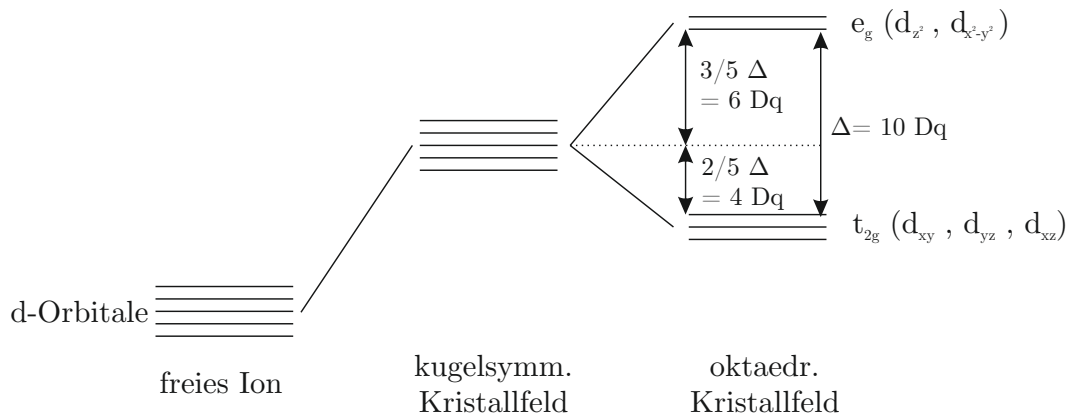


Abbildung 2.1: Kristallfeldaufspaltung durch ein symmetrisches oktaedrisches Kristallfeld.

Coulomb-Abstoßung U

Die Coulomb-Abstoßung U (auch Hubbard-Wechselwirkung) ist diejenige Energie, die nötig ist um ein Orbital, das bereits von einem Elektron besetzt ist, mit einem zweiten Elektron (unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips) zu besetzen. Da die beiden Elektronen sich gegenseitig abstoßen, ist dafür eine Energie U nötig. Diese Energie sinkt mit zunehmender Periode in der gleichen Nebengruppe (von 3d- zu 5d-Orbitalen) durch die größere räumliche Ausdehnung der 4d- und 5d-Orbitale im Vergleich zu den 3d-Orbitalen [23]. Tendenziell steigt die Coulomb-Abstoßung mit zunehmender Ordnungszahl innerhalb einer Periode [24], allerdings spielt die Abschirmung der Elektronen untereinander eine signifikante Rolle, deren allgemeine Diskussion schwierig ist [25]. Für die Übergangsmetalloxide werden somit Werte von 1,5-5,7 eV für den Parameter U berechnet [24]. Für die Ir 5d⁵-Konfiguration wird $U \approx 2,0$ eV und für die Rh 4d⁵-Konfiguration $U \approx 2,5$ eV erwartet [24]. Diese beiden Konfigurationen werden im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

Spin-Bahn-Wechselwirkung λ

Ein Elektron besitzt einen Eigendrehimpuls (Spin $s = \pm 1/2$) und damit verbunden auch ein magnetisches Moment. Bewegt sich dieses geladene Elektron nun (innerhalb eines Orbitals) auf einer Bahn um den ebenfalls geladenen Atomkern, so wird dadurch ein Magnetfeld parallel zum Bahndrehimpulsvektor l erzeugt. Die Wechselwirkung dieser beiden magnetischen Momente führt nun zu einer Addition der zugehörigen Drehimpulse zu einem Gesamtdrehimpuls $j = l + s$. Abhängig davon, ob die magnetischen Momente nun parallel oder antiparallel ausgerichtet sind, ergeben sich, abhängig vom Spin des Elektrons in diesem Orbital, leicht unterschiedliche Energieniveaus und die Energieniveaus spalten in die Feinstruktur auf. Die Stärke der Spin-Bahn-Wechselwirkung $\lambda \propto Z^4$ nimmt mit steigender Ordnungszahl drastisch zu. Deshalb ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung für die 5d-Übergangsmetallverbindungen relevanter als für die 4d- oder 3d-Übergangsmetallverbindungen [26]. Für Ir findet sich $\lambda \approx 0,4-0,5$ eV [27, 28], wohingegen Rh eine deutlich geringere Spin-Bahn-Wechselwirkung mit $\lambda \approx 0,15$ eV besitzt [29, 30].

Hundsche Kopplung J_H

Die Hundsche Kopplung J_H berücksichtigt den lokalen Spin-Austausch von Elektronen auf demselben Gitterplatz in einem unterschiedlichem Orbital. Die Orbitale werden lokal dabei nach der Hundschen Regel zunächst alle mit einem parallelen Spin besetzt [31], um die Coulomb-Abstoßung U der Elektronen untereinander zu minimieren. Damit wird eine *high-spin* (hoher Spin) Anordnung der Elektronen in den d-Orbitalen bevorzugt. Wenn die Kristallfeldaufspaltung Δ allerdings groß gegenüber U ist, kann das e_g - und t_{2g} -Band für die Hundsche Regel nicht mehr als entartet betrachtet werden. Dann wird eine *low-spin* (niedriger Spin) Anordnung bevorzugt und die t_{2g} -Niveaus werden zunächst voll besetzt. Die Hundsche Kopplung ist damit prinzipiell die Energiedifferenz zwischen einer *high-spin* und *low-spin* elektronischen Konfiguration [1]. Für eine detaillierte Diskussion der Auswirkung der Hundschen Kopplung auf die Korrelationen für unterschiedliche elektronische Konfigurationen sei auf einschlägige Literatur (z.B. [32]) verwiesen. Typische Werte betragen zwischen 0,4-0,5 eV für die hier diskutierten Verbindungen [24].

2.2 Bändermodell

Betrachtet man ein einfaches Gitter, das aus Atomen mit nicht entarteten Elektronenlevels besteht, so entsteht für $N \rightarrow \infty$ (N = Anzahl der Atome im Gitter) ein Energieband, das nach dem Pauli-Prinzip mit $2N$ Elektronen (Spin $|\uparrow\rangle$ und Spin $|\downarrow\rangle$) besetzt werden kann. Definiert man die Elektronendichte in diesem Band $n = N_{\text{el}}/N$, so ist dieses Band abhängig von der Wahl für $n=0$ nicht besetzt oder $n=2$ voll besetzt (Abbildung 2.2(b)), für $n=1$ ist das Band hingegen halb besetzt (Abbildung 2.2(a)). Ist das Band halb gefüllt, so sind die Elektronen frei beweglich, können also ohne Energieaufwand den Gitterplatz wechseln. Das Material ist in diesem einfachen Bändermodell ein Metall, wenn das Valenzband nur teilweise besetzt ist. Für $n=2$ ist eine Energie E_G notwendig um Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband anzuregen und damit räumlich beweglich zu machen. Deshalb ist das Material ein Isolator mit einer Bandlücke E_G .

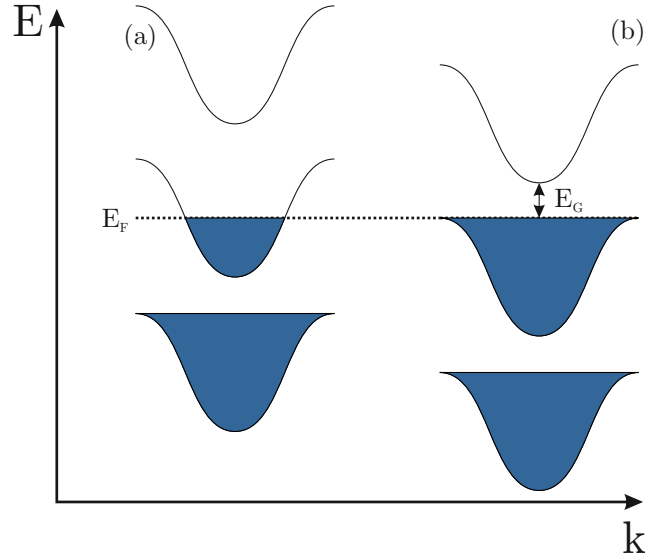


Abbildung 2.2: Einfaches Bänderschema für ein (a) halb besetztes Band und (b) voll besetztes Band.

2.3 (Relativistischer) Mott-Isolator

Um das frei bewegliche Elektron von einem Gitterplatz zu einem benachbarten Platz zu bringen, ist dennoch eine Energie nötig. Da der benachbarte Platz im gleichen Band bereits von einem Elektron besetzt ist, muss eine Energie U in Höhe der Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden Elektronen aufgebracht werden, um diesen Platz nach dem Pauli-Prinzip doppelt zu besetzen. Zusätzlich zur Energie U , die aufgebracht werden muss, wird eine Energie $W = 2zt$ (W = Bandbreite, z = Anzahl der nächsten Nachbarn, t = effektiver Hopping Parameter zwischen zwei benachbarten Plätzen, proportional zur Tunnelwahrscheinlichkeit von Platz zu Platz) durch die Bildung von Energiebändern frei. Damit muss lediglich eine Lücke $E_G = U - W$ überwunden werden, um einen beweglichen Ladungsträger zu erzeugen. In einer ersten Näherung ist ein Material mit einem halb gefüllten Band an der Fermikante isolierend, wenn $U \gtrsim W$ oder $U/t \gtrsim 2z$ gilt. Es entsteht ein Mott-Hubbard-Isolator mit vollständig lokalisierten Elektronen. Für $U \lesssim W$ lässt sich das Material als korreliertes Metall mit beweglichen Ladungsträgern beschreiben [1, 33].

Realistische Werte von U und W für 5d-Ionen, wie Ir^{4+} in der $5d^5$ elektronischen Konfiguration in der Honigwabenstruktur, sind $U = 1\text{-}2\text{ eV}$ und $W = 1,5\text{-}2\text{ eV}$ und Na_2IrO_3 damit generell zunächst eher am Limit beweglicher Ladungsträger. Durch die Kristallfeldaufspaltung ($\Delta = 10 Dq = 3,3\text{ eV}$ für Na_2IrO_3 [34]) werden

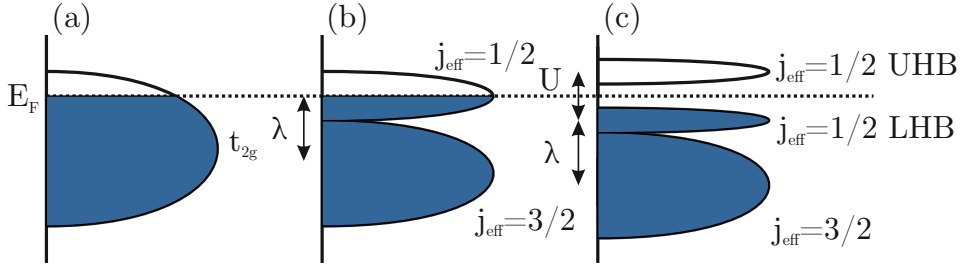


Abbildung 2.3: (a) Teilweise besetztes t_{2g} -Band. (b) Teilweise besetztes $j_{\text{eff}} = 1/2$ - und vollständig besetztes $j_{\text{eff}} = 3/2$ -Band durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung. (c) Aufspaltung des $j_{\text{eff}} = 1/2$ -Bandes in ein $j_{\text{eff}} = 1/2$ oberes Hubbard-Band (UHB) und $j_{\text{eff}} = 1/2$ unteres Hubbard-Band (LHB) durch die Korrelation U . (Nach [28])

die d-Orbitale in entartete t_{2g} - und entartete e_g -Energieniveaus aufgespalten und in einer *low-spin*-Anordnung besetzt. Damit ist das energetisch höher liegende e_g -Band vollständig unbesetzt, während das tiefere t_{2g} -Band zu $5/6$ besetzt ist (Abbildung 2.3(a)). Ein realistisches U reicht nun gerade nicht aus, um eine Bandlücke zu öffnen. Durch die starke Spin-Bahn-Wechselwirkung ($\lambda = 0,4\text{--}0,5$ eV in 5d-Übergangsmetallen) werden die entarteten t_{2g} -Niveaus in Bänder mit effektivem Gesamtdrehimpuls $j_{\text{eff}} = 1/2$ - (Dublette) und energetisch niedriger liegende $j_{\text{eff}} = 3/2$ (Quartett)-Bänder aufgespalten (Abbildung 2.3(b)). Nun genügt eine realistische Coulomb-Abstoßung von $U \approx 1\text{--}2$ eV um die $j_{\text{eff}} = 1/2$ -Dublette in das obere und untere $j_{\text{eff}} = 1/2$ -Hubbard-Band aufzuspalten und eine Energielücke zu erzeugen (Abbildung 2.3(c)). Dieses Konzept des relativistischen Mott-Isolators wurde von Kim *et al.* [28] für das verwandte Sr_2IrO_4 , bei dem benachbarte IrO_6 -Oktaeder eine gemeinsame Ecke teilen, vorgeschlagen. Die treibende Kraft für die Öffnung einer Energielücke ist hierbei die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Dieses Modell wurde dadurch bestärkt, dass Sr_2RhO_4 mit einer kleineren Spin-Bahn-Wechselwirkung ($\lambda \approx 0,15$ eV in 4d-Rhodium) trotz größerer Coulomb-Abstoßung U ein korreliertes Metall ist.

2.4 Bildung quasimolekularer Orbitale

Genau diese Begründung wird von Mazin *et al.* [17] für Na_2IrO_3 , $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ und Li_2RhO_3 in Frage gestellt. Denn Li_2RhO_3 ist ebenfalls ein Isolator, wenn auch, im Vergleich zur Aktivierungslücke von 159 meV [35] von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$, mit einer klei-

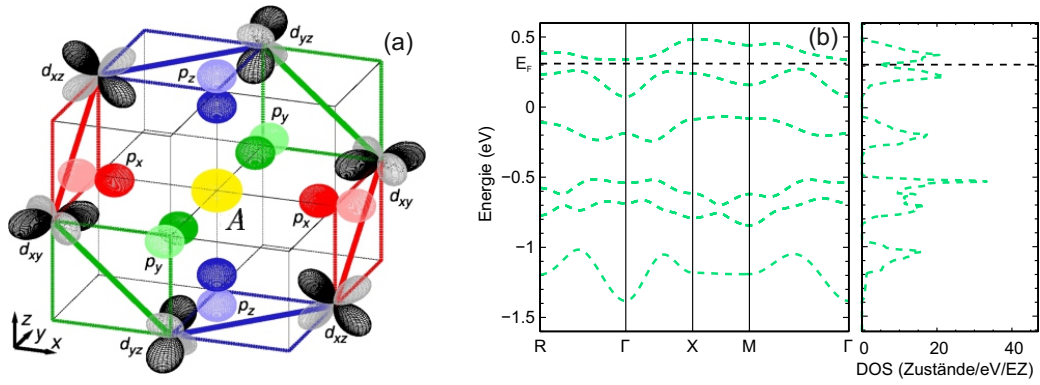


Abbildung 2.4: (a) Die relevanten Hopping Pfade und Orientierung der Orbitale von A_2MO_3 nach [17]. (b) Die berechnete Bandstruktur und DOS für Na_2IrO_3 nach [17].

neren Aktivierungslücke von 85 meV [36, 37]. Weiterhin bilden sich die lokalisierten j_{eff} -Zustände nur unter der Annahme $W \approx 4t < \{J_H, \lambda\} < U$. Das Hopping t zwischen zwei benachbarten Übergangsmetallionen wird in den A_2MO_3 Honigwabenstrukturen durch ein indirektes Hopping über eines der beiden Sauerstoffatome der gemeinsamen Kante des MO_6 -Oktaeders dominiert und wird für Na_2IrO_3 zu $t \approx 0,27$ eV bestimmt [17, 38, 39]. Dadurch ergibt sich $W \approx 1,1$ eV und damit $\{J_H, \lambda\} < W \approx U$, also nahezu bewegliche Elektronen. Drei verschiedene Ir–O–Ir-Sprünge sind dabei durch die Überlappung der Ir d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} -Orbitale des M mit den p_x -, p_y -, p_z -Orbitalen des Sauerstoffliganden möglich. Dabei sind jedoch Übergänge durch die Überlappung der Orbitale jeweils nur zwischen zwei bestimmten Orbitalen entlang einer $M-M$ -Bindung möglich, wodurch das Elektron im Inneren eines M -Sechsecks lokalisiert ist (siehe Abbildung 2.4(a)). Dadurch entstehen sechs quasimolekulare Orbitale (QMO) ähnlich wie im Fall von Benzol. Diese sechs Bänder sind das A_{1g} -, (zweifache) E_{2u} -, (zweifache) E_{1g} - und B_{1u} -Band mit absteigendem Energieniveau (siehe Abbildung 2.4(b)). Trotzdem ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung und Hopping zwischen übernächsten Nachbarn nötig, um die nahezu entarteten A_{1g} - und E_{2u} -Bänder zu trennen und eine extrem kleine Bandlücke zu öffnen. Diese Bandlücke wird dann durch die Korrelation U lediglich erhöht. Deshalb wird dieses Modell ebenfalls als ein durch Korrelationen verstärkter Bandisolator bezeichnet. Die Relevanz dieses Modells für den Grundzustand der in dieser Arbeit untersuchten A_2MO_3 -Strukturen wird in Abschnitt 5.2 diskutiert.

2.5 Kitaev-Wechselwirkungen und der Jackeli-Khaliullin-Mechanismus

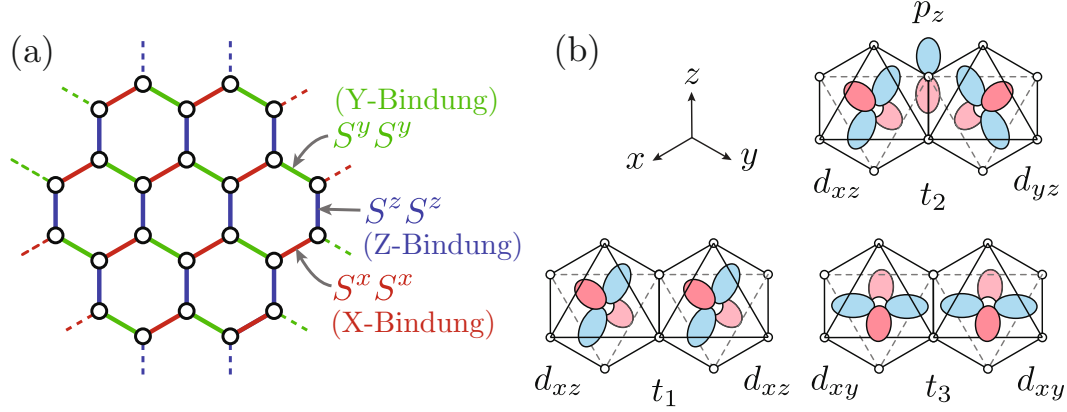


Abbildung 2.5: (a) Die orthogonalen Ising-Wechselwirkungen der X-, Y- und Z-Bindungen. (b) Beiträge der Nächst-Nachbar-Hopping-Wechselwirkungen am Beispiel der Z-Bindung. t_2 wird vom ligandenvermittelten Hopping, t_1 und t_3 hingegen vom direkten Metall-zu-Metall-Hopping dominiert. (Nach [9])

Die Honigwabenstrukturen bieten ebenfalls eine Grundlage für einen weiteren exotischen Grundzustand, einer Kitaev-Quantenspinflüssigkeit [40]. Die Honigwabenstruktur besitzt sechs unterschiedliche Bindungen zwischen Atomen mit einem magnetischem Moment, von denen jeweils zwei gegenüberliegende Bindungen entartet sind (Inversionszentrum), und damit drei einzigartige Bindungen X, Y und Z definiert sind (siehe Abbildung 2.5(a)). Sind die Spin-Spin-Wechselwirkungen nun anisotrop und hängen vom Bindungstyp ($\gamma = \{b_i^x, b_i^y, b_i^z, c_i\}$) ab, so können die orthogonalen Ising-Wechselwirkungen $S^\gamma S^\gamma$ durch vier Typen an Majorana-Fermionen $\{b_i^x, b_i^y, b_i^z, c_i\}$ dargestellt werden:

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle ij \rangle} S_i^\gamma S_j^\gamma = \frac{1}{4} \sum_{\langle ij \rangle} b_i^\gamma b_j^\gamma c_i c_j$$

Zwei benachbarte Bindungen sind in der Honigwabenstruktur nie vom gleichen Typ (neben einer Z-Bindung sind z.B. zwei X- und zwei Y-Bindungen). Daher sind die b^γ -Fermionen vollständig lokale Einheiten und können durch ihre selbstkonsistent bestimmten Erwartungswerte ersetzt werden:

$$\mathcal{H} = \frac{-i}{4} \sum_{ij} \langle u_{ij} \rangle c_i c_j$$

Dieser quadratischen Hamiltonian kann nun für eine gegebene Konfiguration von $\langle u_{ij} \rangle$ exakt diagonalisiert werden und die Zustände sind durch die Konfiguration der „Flussvariable“ u_{ij} und die „materiellen“ c -Fermionen definiert. Die Beschreibung des Grundzustandes liefert Kitaev [40] mit einer Referenz zu einer früheren Arbeit von Lieb [41]. Der Grundzustand im Honigwabengitter entspricht der „flussfreien“ Bedingung, welcher keine langreichweitige Spinordnung aufweist und stattdessen eine \mathbb{Z}_2 -Spinflüssigkeit mit lediglich kurzen Nächst-Nachbar-Spin-Spin-Wechselwirkungen ist. Findet man experimentell eine Ordnung der magnetischen Momente, so ist die Realisierung einer reinen Kitaev-Quantenspinflüssigkeit bereits ausgeschlossen. Dieses Modell wurde von Khaliullin [3] und Jackeli und Khaliullin [4] auf Spin-Bahn gekoppelte d^5 -Ionen in einer oktaedrischen Umgebung übertragen. Durch die bereits beschriebene Aufspaltung der d-Orbitale in t_{2g} - und e_g - und die Aufspaltung der t_{2g} -Energieniveaus zu $j_{\text{eff}}=1/2$ - und $j_{\text{eff}}=3/2$ -Zuständen ist im Grenzfall großer Coulomb-Abstoßung U genau ein Loch auf jedem d^5 -Metallion lokalisiert. Die niederenergetischen Freiheitsgrade sind die lokalen $j_{\text{eff}}=1/2$ magnetischen Momente, deren Wechselwirkungen durch die Spin-Bahn-Natur im Allgemeinen höchst anisotrop sind [42]. Der Hamiltonian für eine solche Wechselwirkung ergibt sich dann zu:

$$\mathcal{H} = \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) + \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{\Gamma}_{ij} \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.1)$$

dabei ist J_{ij} die isotrope Heisenberg-Wechselwirkung, \mathbf{D}_{ij} der Dzyaloshinskii-Moriya-Vektor und $\mathbf{\Gamma}_{ij}$ der symmetrische pseudo-dipolare Tensor. Die reine Kitaev-Quantenspinflüssigkeit erfordert nun für alle Bindungen $J_{ij}, \mathbf{D}_{ij} \rightarrow 0$, während genau eine Komponente des Tensors $\mathbf{\Gamma}_{ij}$ von null verschieden sein muss. Die Realisierung des Kitaev-Modells wurde nun von Jackeli und Khaliullin für ideale ML_6 -Oktaeder ($M = d^5$ -Ion, $L = \text{Ligand}$), bei denen benachbarte Oktaeder jeweils eine Kante teilen und somit eine Honigwabenstruktur aufbauen, gezeigt [3, 4]. Dabei wurde davon ausgegangen, dass das Hopping zwischen benachbarten Übergangsmetallionen nur über eine Hybridisierung mit den dazwischenliegenden p-Orbitalen der Liganden stattfindet (t_2). Insbesondere findet kein direktes Hopping zwischen den benachbarten Metallplätzen statt, also müssen die in Abbildung 2.5(b) definierten Hoppingparameter t_1 und t_3 null sein. Die experimentelle Struktur weicht von diesem idealisierten Modell ab, wodurch eine Vielzahl an komplexen Phänomenen entsteht, die beispielsweise in Referenz [9] diskutiert werden [3, 4, 9, 40].

Kapitel 3

Optische Spektroskopie unter hohem Druck

In diesem Kapitel werden die Grundlagen für die Aufnahme und Auswertung der spektroskopischen optischen Messungen vorgestellt. Im ersten Abschnitt 3.1 wird die physikalische Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit Materie beschrieben. Im zweiten und dritten Abschnitt wird der experimentelle Aufbau und die Funktionsweise des Fouriertransformations-Spektroskopes und des CCD-Spektrographen erklärt, mit dem die in dieser Arbeit vorgestellten optischen Daten gemessen wurden. In den letzten beiden Abschnitten dieses Kapitels wird auf die Unterschiede zwischen optischen Messungen bei Umgebungsdruck und in einer Diamantstempel-Druckzelle eingegangen.

3.1 Grundlagen der Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit Materie

Betrachtet man eine elektromagnetische Welle in einem Medium, so können durch Wechselwirkungen mit der Materie elektrische Dipole, magnetische Momente, Polarisationsladungen und induzierte Ströme auftreten. Diese sind in einem Medium im Allgemeinen nicht an jedem Punkt gleich. Geht man bei dem Medium nun von einem Kristall aus und nimmt eine Wellenlänge deutlich größer als den typischen Abstand zweier Atome an, so kann man mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen ein

elektrisches Verschiebungsfeld \mathbf{D} folgendermaßen definieren:

$$\mathbf{D} = \tilde{\epsilon} \cdot \mathbf{E} \quad (3.1)$$

Dabei ist $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ als die komplexe dielektrische Funktion definiert. Sie ist komplex, da es durch die Wechselwirkung mit der Materie nicht nur zu einer Größenänderung, sondern auch zu einer Phasenverschiebung der elektromagnetischen Welle kommen kann. Optische Eigenschaften werden typischerweise über die optische Leitfähigkeit $\tilde{\sigma} = \sigma_1 + i\sigma_2$ diskutiert, die eine Verallgemeinerung des Ohmschen Gesetzes darstellt, und, ebenfalls komplexwertig, über die dielektrische Funktion nach Gleichung (3.2) definiert ist.

$$\tilde{\epsilon} = 1 + \frac{4\pi i}{\omega} \tilde{\sigma} \quad (3.2)$$

Diese physikalisch relevanten Materialparameter ϵ_1 und σ_1 sind im Allgemeinen nicht nur abhängig von der Frequenz der einfallenden Welle, sondern auch von der Richtung, mit welcher sich diese Welle durch das Material bewegt. Das bedeutet, dass diese beiden Parameter für anisotrope Materialien von der Polarisierung der Welle abhängen können.

Eine weitere Möglichkeit, die optischen Eigenschaften eines Materials zu beschreiben ist der komplexe Brechungsindex $\tilde{N} = n + ik$, welcher sich nach Gleichung (3.3) aus der dielektrischen Funktion berechnen lässt. Dabei wird n als Brechungsindex und k als Extinktionskoeffizient bezeichnet. n gibt dabei über das Gesetz von Snell an, wie stark ein Lichtstrahl an einer Grenzfläche zwischen zwei Materialien mit verschiedenem n gebrochen wird. k dagegen gibt an, wie stark eine elektromagnetische Welle in einem Material gedämpft wird. Gleichungen (3.4), (3.5) und (3.6) zeigen, wie sich der physikalisch bedeutende Realteil der optischen Leitfähigkeit und die dielektrische Funktion mit Hilfe des Brechungsindex berechnen lassen.

$$\tilde{N} = \sqrt{\tilde{\epsilon}} \quad (3.3)$$

$$\sigma_1 = \frac{nk\omega}{2\pi} \quad (3.4)$$

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (3.5)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (3.6)$$

In all diesen Gleichungen wurde $\mu_r = 1$ gesetzt, also von magnetisch neutralen Materialien ausgegangen. Dies gilt streng genommen nur für Vakuum, allerdings ist

$\mu_r \approx 1$ für alle hier gemessenen Materialien insbesondere bei Raumtemperatur ([5, 11, 37, 43]).

Um von dem komplexen Brechungsindex auf die beiden Messgrößen Reflexion $R(\omega)$ und Transmission $T(\omega)$ zu schließen, werden die Fresnelschen Formeln benutzt. Da die Spektren in dieser Arbeit alle bei senkrechtem Einfall gemessen wurden, wird lediglich dieser Spezialfall betrachtet. Der komplexe Reflexionskoeffizient \tilde{r} ist für eine Grenzfläche zwischen einem Medium mit Brechungsindex \tilde{N}_m und einer Probe mit Brechungsindex \tilde{N}_s über Gleichung (3.7) definiert. Dabei findet im Allgemeinen ebenfalls eine Phasenverschiebung $\phi_{\tilde{r}}$ statt, die über Gleichung (3.8) aus dem komplexen Brechungsindex hervorgeht. Da in den meisten Messaufbauten der rein reale Reflexionsgrad R (Gleichung (3.9) für den Grenzfall unendlich dicker Proben) gemessen wird, geht die Phasenverschiebung verloren. Deshalb können die optischen Parameter nicht direkt aus Reflexionsmessungen bestimmt werden (vgl. Abschnitt 3.2).

$$\tilde{r} = \frac{\tilde{N}_m(\omega) - \tilde{N}_s(\omega)}{\tilde{N}_m(\omega) + \tilde{N}_s(\omega)} = |\tilde{r}| e^{-i\phi_{\tilde{r}}} \quad (3.7)$$

$$\phi_{\tilde{r}} = \arctan \left(\frac{2(k_m n_s - k_s n_m)}{n_m^2 + k_m^2 - n_s^2 - k_s^2} \right) \quad (3.8)$$

$$R(\omega) = |\tilde{r}|^2 = \left| \frac{\tilde{N}_m(\omega) - \tilde{N}_s(\omega)}{\tilde{N}_m(\omega) + \tilde{N}_s(\omega)} \right|^2 \quad (3.9)$$

$$\frac{I(\omega, d)}{I_0(\omega)} = e^{(-\alpha d)} \quad (3.10)$$

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} = \frac{4\pi\sigma_1}{nc} \quad (3.11)$$

$$A = -\log_{10} T \quad (3.12)$$

Tritt die elektromagnetische Welle in ein Material ein, so schwächt sie sich durch Wechselwirkung mit der Materie mit zunehmender zurückgelegter Distanz d nach dem Bouguer-Lambert-Beerschem Gesetz [44–46] in Gleichung (3.10) ab. Der darin auftretende Absorptionskoeffizient α lässt sich nach Gleichung (3.11) aus dem Extinktionskoeffizienten k oder dem Realteil der optischen Leitfähigkeit und dem Brechungsindex n darstellen. Im Frequenzbereich mit annähernd konstantem Brechungsindex lässt sich also aus dem Absorptionskoeffizienten direkt der Realteil der optische Leitfähigkeit σ_1 berechnen. Die Absorption A oder optische Dichte E wird als Maß für die Abschwächung einer elektromagnetischen Welle verwendet, da sie,

unter Vernachlässigung von Streuung, Beugung und Reflexion, proportional zum Absorptionskoeffizienten und damit zur optischen Leitfähigkeit ist. Sie wird über Gleichung (3.12) aus der Transmission berechnet. Der Reflexionsgrad verursacht dabei hauptsächlich eine vertikale Verschiebung der Absorption.

Der Absorptionskoeffizient lässt sich bei bekannter Dicke ebenfalls aus dem Transmissionsgrad berechnen. Allerdings tritt, neben der Abschwächung durch das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz innerhalb der Probe, an jeder Grenzfläche eine Reflexion auf, die die gemessene Transmission verringert (Fresnel-Verlust). Diese Reflexionen können sich dabei mehrfach wiederholen und mit unterschiedlichem Phasenwinkel mit der transmittierten Welle überlagern, wodurch Fabry-Perot Interferenzen im Spektrum entstehen. Diese Interferenzeffekte sind vernachlässigbar, wenn die Kohärenzlänge der elektromagnetischen Welle viel kleiner als die Dicke der Probe ist. Dann kann man über alle auftretenden Phasenwinkel mitteln und so eine gemittelte Transmission $\langle T \rangle$ darstellen, die sich über Gleichung (3.13) aus dem (komplexen) Brechungsindex berechnen lässt. Durch die auftretende Mehrfachreflexion innerhalb der Probe kann man bei endlicher Dicke d für die Reflexion an der Grenzfläche nicht mehr von Gleichung (3.9) ausgehen. Es entsteht ein zusätzlicher Reflexionsterm und damit ein mittleres $\langle R \rangle$, das sich durch Gleichung (3.14) darstellen lässt [47].

$$\langle T \rangle = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3.13)$$

$$\langle R \rangle = R(1 + \langle T \rangle e^{-\alpha d}) \quad (3.14)$$

Diese beiden Gleichungen gelten dabei nur für die mittlere Transmission und Reflexion, also wenn keine Fabry-Perot-Interferenzen auftreten. Ist die Kohärenzlänge nicht vernachlässigbar, so treten Interferenzeffekte auf und es ergeben sich die beiden Gleichungen (3.15) und (3.16).

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - 2R^2 e^{-2\alpha d} \cos \Phi + R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3.15)$$

$$R = \frac{R(1 - 2e^{-\alpha d} \cos \Phi + e^{-2\alpha d})}{1 - 2R e^{-\alpha d} \cos \Phi + R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3.16)$$

Dabei bezeichnet $\Phi = 2nd/\omega$ die totale Phasenverschiebung. Kennt man den Brechungsindex n , dann lässt sich die Dicke der Probe aus dem Abstand zwischen zwei benachbarten Maxima (Minima) $\Delta\Phi = 2\pi$ der Fabry-Perot Interferenz im

Spektrum der Reflexion oder Transmission über Gleichung (3.17) abschätzen.

$$d \approx \frac{1}{2n\tilde{\nu}} \quad (3.17)$$

3.2 Auswertung der optischen Spektren

Da der Materialparameter dielektrische Funktion $\tilde{\epsilon}$ komplex ist, benötigt man im Allgemeinen zwei voneinander unabhängige Messungen (z.B. Reflexion und deren Phase oder Reflexion und Transmission) einer Probe, um dessen optische Materialparameter direkt zu berechnen. Allerdings sind der Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion über allgemeine Überlegungen und die Kausalität miteinander verbunden. Diese Beziehungen wurden von Kramers und Kronig bereits 1926 postuliert [48–50] und werden im folgenden Teilabschnitt zusammen mit ihrer Anwendung auf optische Messdaten vorgestellt. Eine weitere Möglichkeit die dielektrische Funktion zu erhalten besteht im Fit mit einem Modells, das diese Grundsätze berücksichtigt. Ein mögliches Modell ist dabei das Drude-Lorentz-Modell, das in dem zweiten Teilabschnitt dargelegt wird. Kennt man die Transmission und Reflexion bei einer Wellenlänge, so lassen sich die optischen Funktionen des Materials direkt berechnen. Diese Methode wird im letzten Teilabschnitt vorgestellt.

3.2.1 Kramers-Kronig-Relation und deren Anwendungen auf optische Messungen

Eine lineare Antwort \tilde{X} eines Systems zum Zeitpunkt t am Ort \mathbf{r} auf eine externe Störung \tilde{f} zum Zeitpunkt t' am Ort \mathbf{r}' lässt sich durch Gleichung (3.18) darstellen.

$$\tilde{X}(\mathbf{r}, t) = \int \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') \tilde{f}(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt' \quad (3.18)$$

Dabei bezeichnet $\tilde{G} = G_1 + iG_2$ die lineare Antwortfunktion und kann beispielsweise die dielektrische Funktion, die optische Leitfähigkeit oder der Brechungsindex sein. Mit der Annahme der Kausalität und der Näherung, das die Antwort des Systems an einem Ort nur von der Störung an demselben Ort abhängt, können mittels Cauchys-Theorem und dem Hauptwert des Cauchy-Integrals \mathcal{P} die beiden folgenden Gleichungen (3.19) und (3.20) für den Realteil und den Imaginärteil der

linearen Antwortfunktion hergeleitet werden.

$$G_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (3.19)$$

$$G_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (3.20)$$

Dabei sind G_1 und G_2 Hilbert-Transformierte voneinander. Für $\omega \rightarrow \infty$ muss die lineare Antwort verschwinden, also $\lim_{|\omega| \rightarrow \infty} \tilde{G}(\omega) = 0$ gelten. Weiterhin darf $\tilde{G}(\omega)$ keine Singularität in der oberen Halbebene der komplexen Frequenz aufweisen. Eine praktikable lineare Antwortfunktion für Reflexionsmessungen ist der Logarithmus des komplexen Reflexionskoeffizienten $\ln \tilde{r}(\omega) = \ln |\tilde{r}(\omega)| + i\phi_{\tilde{r}}(\omega)$.

Mit $|\tilde{r}| = \sqrt{R}$ lässt sich Gleichung (3.20) für die Phasenverschiebung Φ der reflektierten Welle formulieren:

$$\phi_{\tilde{r}}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln \sqrt{R(\omega')}}{\omega' - \omega} d\omega' = -\frac{\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.21)$$

Mit Hilfe der Reflexion und der Phasenverschiebung an der Grenzfläche lassen sich dann alle weiteren Größen berechnen. Wie man in Gleichung (3.21) erkennt, hängt die Phasenverschiebung bei einer Wellenlänge allerdings von der Reflexion im gesamten Phasenraum ab. Sie lässt sich auf den positiven Phasenraum beschränken, da die Reflexion eine gerade Funktion ist. Für sehr große Frequenzunterschiede wird der Einfluss durch $(\omega'^2 - \omega^2)^{-1}$ immer kleiner. Somit ist es ausreichend, die Reflexion für $\omega \rightarrow 0$ und für $\omega \rightarrow \infty$ zu extrapolieren [51].

Im Prinzip kann diese Extrapolation auf unterschiedliche Weise geschehen. Zum einen kann man den gemessenen Bereich modellieren (siehe nächster Teilabschnitt) und dann die berechnete Anpassungskurve außerhalb des gemessenen Bereiches mit den gemessenen Daten verbinden. Eine weitere Möglichkeit ist, den Bereich hoher Frequenzen (> 10 eV) mittels des komplexen Strukturfaktors $\tilde{f}(\omega) = f_1(\omega) + i f_2(\omega)$ zu simulieren. Aus der dielektrischen Funktion, die durch Gleichung 3.22 gegeben ist, lassen sich dann alle relevanten optischen Parameter berechnen.

$$\tilde{\epsilon} = 1 - \sum_j \frac{4\pi n_j e^2}{m\omega} \tilde{f}_j^* \quad (3.22)$$

Für diese Berechnung werden im Wesentlichen die Strukturfaktoren von [52] und die XRO Software von C. Porter verwendet [53]. Falls die gemessenen Daten nicht bis zum Beginn der simulierten Daten reichen, muss eine geeignete Brücke

konstruiert werden. Dies kann beispielsweise wieder über ein Modell geschehen. Das Modell sollte dann auch die Kramers-Kronig-Relationen erfüllen.

3.2.2 Drude-Lorentz-Modell

Da in dieser Arbeit nur nichtmetallische Materialien mit einer nicht relevanten Anzahl an freien Ladungsträgern vorkommen, wird für die physikalische Herleitung des Drude-Modells auf einschlägige Literatur verwiesen (z.B. [47, 54–56] u.v.m.). Für gebundene Ladungsträger werden die optischen Eigenschaften meist durch das Lorentz-Modell dargestellt [47, 54, 56]. In einer Näherung des angeregten harmonischen Oszillators gilt für die Wechselwirkung einer elektromagnetischen und einem atomaren Dipol mit einer einzigen Resonanzfrequenz die folgende Bewegungsgleichung:

$$m_0 \frac{d^2x}{dt^2} + m_0 \gamma \frac{dx}{dt} + m_0 \omega_0^2 x = -eE \quad (3.23)$$

mit der Resonanzfrequenz ω_0 , der Dämpfungsrate γ , der elektrischen Ladung des Elektrons e und dem elektrischen Feld der elektromagnetischen Welle E . Weiterhin gilt die plausible Annahme, dass die Masse des Kerns viel größer als die Masse des Elektrons ist ($m_N \gg m_0$). Die Zeitabhängigkeit des elektrischen Feldes der Wechselwirkung eines Atoms mit einer monochromatischen elektromagnetischen Welle der Frequenz ω ist durch Gleichung (3.24) gegeben.

$$E(t) = E_0 \operatorname{Re} \left(e^{-i(\omega t + \Phi)} \right) \quad (3.24)$$

Dieses Feld regt Oszillationen mit seiner eigenen Frequenz ω an, weshalb nach Lösungen der Form

$$x(t) = X_0 \operatorname{Re} \left(e^{-i(\omega t + \Phi')} \right) \quad (3.25)$$

gesucht wird. Durch Einsetzen und geeignete Substitution ergibt sich dann Gleichung (3.26).

$$-m_0 \omega^2 \tilde{X}_0 e^{-i\omega t} - i m_0 \gamma \omega \tilde{X}_0 e^{-i\omega t} + m_0 \omega_0^2 \tilde{X}_0 e^{-i\omega t} = -e \tilde{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (3.26)$$

Diese Bewegungsgleichung besitzt die Lösung

$$\tilde{X}_0 = \frac{-e}{m} \frac{\tilde{E}_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (3.27)$$

Durch die Auslenkung von N Elektronen aus ihrer Gleichgewichtslage ergibt sich ein zeitlich variierendes Dipolmoment $p(t) = -ex(t)$ und damit eine resonante Polarisation P_{res} .

$$P_{\text{res}} = Np = -Nex = \frac{Ne^2}{m_0} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} \tilde{E} \quad (3.28)$$

Das elektrische Verschiebungsfeld \mathbf{D} hängt mit dem elektrischen Feld \mathbf{E} , der Polarisation \mathbf{P} und der magnetischen Suszeptibilität χ über

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi \mathbf{E} + \mathbf{P}_{\text{res}} \quad (3.29)$$

zusammen. Das elektrische Verschiebungsfeld kann, wie bereits angesprochen, für ein isotropes Material über die dielektrische Funktion bestimmt werden:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \tilde{\epsilon} \mathbf{E} \quad (3.30)$$

Durch Kombination Gleichung (3.28)-(3.30) ergibt sich damit für die dielektrische Funktion eines Lorentz-Oszillators:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = 1 + \chi + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (3.31)$$

Da reale Festkörper durch eine Überlagerung mehrerer solcher Oszillatoren beschrieben werden, ergibt sich unter der Annahme $\chi \approx 0$ (nichtmagnetischer Materialien) das Lorentz-Oszillator-Modell:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \quad (3.32)$$

Dabei bezeichnet ϵ_∞ die Beiträge der Frequenzen die höher als die maximal gemessene Energie liegen. Ist $\epsilon_\infty \neq 1$ so ist das Modell nicht mehr Kramers-Kronig konform. Will man also die Daten mit Hilfe dieses Modells extrapolieren, so sollte man $\epsilon_\infty = 1$ setzen und notwendige höhere Energien durch geeignete Lorentz-Funktionen außerhalb des gemessenen Bereiches imitieren. Die Gleichung für den Drude-Term erhält man durch Einsetzen von $\omega_0 = 0$. Für eine Quantenmechanische Herleitung des Modells sei auf [56] und [54] verwiesen. Es folgt ein formal ähnliches Modell, allerdings bezeichnet ω_0 nun statt der Resonanzfrequenz die Energiedifferenz $\hbar\omega_0$ zwischen einem Grundzustand und einem angeregten Zustand.

Das Lorentz-Modell kann Isolatoren oder Halbleiter unterhalb der Energielücke nicht adäquat beschreiben. Die Lorentzfunktion impliziert immer eine endliche Absorption $\alpha(\omega) > 0$ für $\omega < \omega_g$. Für Isolatoren und Halbleiter sollte unterhalb der

Bandlücke jedoch $\alpha(\omega) = 0$ in Bereichen ohne Anregungen (z.B. Exziton, Phonon, Magnon) gelten. Je breiter dabei die Anregung oberhalb der Absorptionskante (größere Dämpfung), desto umfangreicher ist die Störung durch den Lorentz-Oszillator. Deshalb können die Daten im Bereich der Absorptionskante im Allgemeinen nicht durch dieses Modell beschrieben werden.

3.2.3 Direkte Berechnung der optischen Funktionen aus Reflexion und Transmission

Kann man Reflexion und Transmission im gleichen Energiebereich für eine Probe messen, so lassen sich bei bekannter Dicke die optischen Parameter direkt (numerisch) berechnen. Die Herleitung findet hier für eine Probe einer Dicke d , die freistehend von Luft ($n = 1$, $k = 0$) umgeben ist, statt. Da diese Methode in dieser Arbeit lediglich auf freistehende Messungen bei Umgebungsdruck angewendet wird, sei für die Herleitung der Methode in einer Diamantstempel-Druckzelle auf das Ergänzungsmaterial in Referenz [57] verwiesen.

Aus den Gleichungen (3.9), (3.14) und (3.13) lässt sich ein nichtlineares Gleichungssystem aus zwei Gleichungen mit den Unbekannten n_s , k_s und d für jeden Frequenzpunkt ableiten. Dieses System lässt sich numerisch lösen, indem man eine (physikalisch sinnvolle) Kombination von n und k für die niedrigste Frequenz als Anfangswert definiert. Für höhere Frequenzen ist der Anfangswert dann die Lösung für den direkt benachbarten Frequenzpunkt. Damit erhält man n und k frequenzabhängig und kann sich die gewünschten optischen Parameter wie zum Beispiel über Gleichung (3.4) den Realteil der optischen Leitfähigkeit σ_1 berechnen.

Dabei muss jedoch die Dicke der Probe bekannt sein. Eine direkte Messung der Probendicke kann über ein taktils Profilometer (DekTak) erfolgen, sofern die Probe auch außerhalb des gemessenen Bereiches ausreichend planparallel ist. Auch optisch unter einem Mikroskop mit einer geeichten Skalierung lässt sich die Probendicke abschätzen, falls die Probe ausreichend dick ist und von der Seite betrachtet werden kann. Treten Fabry-Perot-Interferenzen auf, so lässt sich d über Gleichung (3.17) näherungsweise berechnen. Dazu muss jedoch n bei der Frequenz, bei der Interferenz auftritt, bekannt sein. Durch ein iteratives Berechnen und Bestimmen der Probendicke lässt sich dann dieses Problem umgehen.

Die beiden verwendeten Gleichungen gelten aber insbesondere nur, wenn die

Kohärenzlänge der elektromagnetischen Welle viel kleiner als die Probendicke ist, also keine Fabry-Perot-Interferenz auftritt. Diese lässt sich durch verschiedene Herangehensweisen minimieren. Durch Schrägstellen der Probe erreicht die reflektierte Strahlung und die Mehrfachreflexion nicht mehr den Detektor, wodurch man die einfache Transmission erhält. Dann allerdings ist die Dicke der Probe für die Transmission abhängig von dem Winkel der Schrägstellung und die Reflexion an der Grenzschicht (der Fresnel-Verlust) nicht mehr über Gleichung (3.14) definiert. Eine raue Probenrückseite minimiert ebenfalls die Interferenzeffekte, allerdings können dann zusätzliche Effekte wie Streuung auftreten. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Spektren im teilweise transparenten Bereich zu glätten. Da die Frequenz der Fabry-Perot-Oszillationen bekannt ist, lassen sich diese durch einen geeigneten Fouriertransformations-Filter aus dem Spektrum entfernen. Dies funktioniert allerdings nur, wenn die auftretenden Features in diesem Bereich eine Breite besitzen, die weit von der Frequenz der Fabry-Perot-Oszillationen entfernt liegt. Andernfalls entfernt man diese Features ebenfalls aus dem Spektrum. Weiterhin muss n und damit die Frequenz der Oszillationen im gewählten Bereich konstant genug sein. Eine Modellierung der Fabry-Perot-Oszillationen ist generell sehr schwierig, da die Amplitude von vielen Faktoren abhängt (Dicke, Rauigkeit, Öffnungswinkel, Absorptionskoeffizient), die schwer zu modellieren sind.

3.3 Spektroskopische Methoden

Bei der optischen Spektroskopie wird die (komplexe) Antwort eines Systems auf eine elektromagnetische Welle in Abhängigkeit ihrer Frequenz oder Energie untersucht. Dazu benötigt man allgemein eine Strahlungsquelle, einen Detektor und eine Methode, um die gewünschte Frequenz der Welle einzustellen oder zu messen. Der Energiebereich von $100\text{--}25\,000\text{ cm}^{-1}$ der Fouriertransformations-Spektroskopie (FT-Spektroskopie) im FIR-, MIR-, NIR- und VIS-Bereich deckt den Energiebereich der phononischen und elektronischen Kristallfeldanregungen der Übergangsmetallverbindungen ab, weshalb im ersten Abschnitt diese Methode vorgestellt wird. Im zweiten Abschnitt wird die UV-VIS-Spektroskopie in einem Eigenbau-Mikroskop vorgestellt, mit der die höherenergetischen Anregungen im Bereich zwischen $12\,000\text{--}38\,000\text{ cm}^{-1}$ gemessen werden können. Diese Spektren dienen dabei hauptsächlich der Extrapolation der mit dem FT-Spektrometer aufgenommen Spektren.

3.3.1 Fouriertransformations-Spektroskopie

Das FT-Spektrometer, dessen Aufbau in Abbildung 3.1 dargestellt ist, basiert auf den Prinzipien des Michelson-Interferometer [54, 58–61]. Dabei wird breitbandige Strahlung einer Quelle S mittels eines fokussierenden Spiegels auf eine Jaquinot-Blende (APT) abgebildet und danach von einem weiteren Spiegel parallelisiert. Da reale Quellen keine Punktquellen sind, ist eine gewisse Strahldivergenz unvermeidbar. Daraus resultieren leicht unterschiedliche optische Wege für Teilstrahlen am Rand und in der Mitte der Quelle, die letztendlich die erreichbare Auflösung verringern. Die Jaquinot-Blende beschränkt also nicht nur die Menge des Lichts, sondern sorgt ähnlich wie der lineare Spalt bei einem Monochromator für einen stärker parallelen Strahl bei kleinerer Blende. Im Gegensatz zum linearen Spalt ist die Jaquinot-Blende kreisrund, was zu einem mindestens sechsfach höheren Strahlungsfluss führt (Jaquinot-Vorteil) [58].

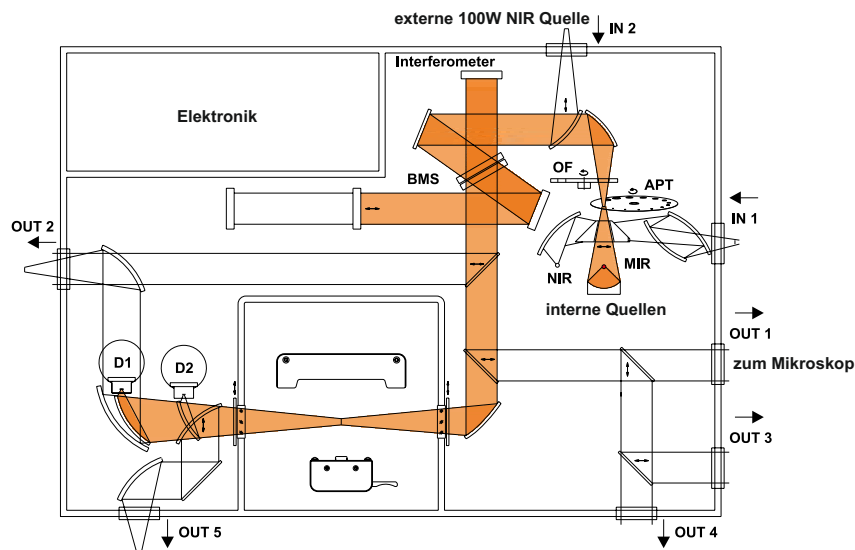


Abbildung 3.1: Strahlengang des verwendeten Bruker Vertex v80 Spektrometers.

Am Strahlteiler (BMS) wird ein Teil des Strahles reflektiert und ein weiterer Teil des Strahls durchgelassen. Der reflektierte Teil des Strahls mit Intensität I_{RT} trifft nach einer Strecke L auf einen nicht beweglichen Spiegel M1 und wird von dort zurück auf den Strahlteiler reflektiert, den es diesmal durchdringt. Der durchgelassene Teil des Lichtes mit Intensität I_{TR} wird nach einer Strecke L' von einem entlang der optischen Achse beweglichen Spiegel zurück zum Strahlteiler und dort diesmal reflektiert. Der bewegliche Spiegel kann dabei präzise und sehr schnell um

eine Strecke x verfahren werden. Da beide Strahlen vom Strahlteiler jeweils einmal reflektiert und einmal transmittiert werden, kann davon ausgegangen werden, dass beide Intensitäten gleich groß sind. Durch die unterschiedliche Weglänge entsteht jedoch ein Gangunterschied $\delta(x) = 2L - 2(L' + x)$ und damit eine Phasenverschiebung der beiden Strahlen bei der Rekombination am Strahlteiler. Beträgt der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge, so tritt konstruktive Interferenz für diese Wellenlänge auf. Das Signal wird für diese Wellenlänge minimal (destruktive Interferenz), wenn der Gangunterschied ein ungerades Vielfaches der halben Wellenlänge beträgt. Eine Besonderheit stellt $\delta(x) = 0$ dar, da bei dieser Wegdifferenz gleichzeitig alle Wellenlängen der breitbandigen Strahlung in Phase sind und sich somit konstruktiv überlagern. Das am Detektor gemessene Interferogramm ($I(\delta)$) besitzt deshalb ein globales Maximum bei $\delta(x) = 0$ (ZPD, *Zero Path Difference*, Wegdifferenz Null). Die Signalintensität bei einer bestimmten Wegdifferenz δ hängt dabei von der Strahlungsintensität $I(\tilde{\nu})$ im gesamten Wellenzahlbereich ab. Somit trägt der gesamte Spektralbereich über die gesamte Dauer des Messvorgangs zum Signal bei, was gegenüber spektroskopischen Methoden mit Monochromator zu einem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis führt (Multiplexvorteil). Das reale Spektrum eines nicht-idealen Interferometers hängt zusätzlich von Faktoren wie Strahlteilereffizienz, Detektor-Verhalten und Verluste an Spiegel ab. Die gesamte spektrale Charakteristik des Spektrometers ist durch das Einkanalspektrum $B(\tilde{\nu})$ gegeben. Damit ergibt sich das Interferogramm durch Gleichung (3.33).

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\tilde{\nu}) \cdot e^{(2\pi\tilde{\nu}\delta)} d\tilde{\nu} \quad (3.33)$$

Das Einkanalspektrum kann dann mittels einer Fourier-Transformation über Gleichung (3.34) berechnet werden.

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cdot e^{(-2\pi\tilde{\nu}\delta)} d\delta \quad (3.34)$$

Ein reelles Interferogramm, wie es in Abbildung 3.2(d) gegeben ist, unterscheidet sich von dem in Gleichung (3.33). Zum einen ist die maximale Auslenkung des Spiegels $\pm x_{\max}$ und damit der Gangunterschied δ auf endliche Werte begrenzt, was die Auflösung des Spektrums limitiert. Diese Limitierung kann durch eine Rechteck-Fensterfunktion beschrieben werden und führt zu einer $\text{sinc}(\delta)$ instrumentellen Linienform (ILF), die zahlreiche unerwünschte Nebenmaxima besitzt. Durch eine passende Apodisationsfunktion können diese Nebenmaxima reduziert

werden. Die Auflösung des Spektrometers hängt dabei vom maximalen Fahrweg des Spiegels und der gewählten Apodisationsfunktion ab, kann jedoch näherungsweise durch Gleichung (3.35) definiert werden.

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{x_{\max}} \quad (3.35)$$

Weiterhin ist das Interferogramm durch die Digitalisierung kein kontinuierliches Spektrum, wodurch sich die maximale Wellenzahl $\tilde{\nu}_{\max}$ beschränkt, bis zu der fehlerfrei gemessen werden kann. Diese kann über den Fahrweg Δx zwischen zwei Abtastungen durch das Nyquist-Theorem zu $\tilde{\nu}_{\max} \leq 1/2\Delta x$ berechnet werden. Der *Fast Fourier-Transform* (FFT)-Algorithmus zur Berechnung des Spektrums aus dem Interferogramm verlangt äquidistante Wegdifferenzen zwischen zwei Abtastungen. Um dies zu erreichen, wird zusätzlich zur breitbandigen Quelle ein HeNe-Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm durch das Interferometer geschickt und mit einem separaten Detektor registriert. Die monochromatische Strahlung des Lasers bewirkt dabei ein sinusförmiges Interferogramm (siehe Abbildung 3.2(a)+(c)). Misst man nun beispielsweise bei jedem Nulldurchgang des Signals, so ergibt sich ein Abtastintervall von 1/31 596 cm und nach dem Nyquist-Theorem eine maximale Wellenzahl von 15 798 cm⁻¹. Da die Genauigkeit des Abstandes Δx durch die Genauigkeit der Wellenlänge des Lasers bestimmt ist, ergibt sich automatisch eine präzise interne Wellenzahlkalibrierung (Connes-Vorteil). Im Bruker Vertex 80v, mit dem die meisten Messungen durchgeführt wurden, ist die maximale Präzision mit besser als 0,2 cm⁻¹ (0,025 meV) angegeben [62]. Neben der Apodisation und der Wellenzahlkalibrierung werden vor der FFT noch Nullstellen an das Interferogramm angefügt (*Zerofilling*), was den *Picket-Fence*-Effekt (Zaunlatteneffekt) reduziert. Zusätzlich wird eine Phasenkorrektur durchgeführt, für die jedoch auf weiterführende Literatur verwiesen wird [59].

Aus dem aufgenommenen Interferogramm in Abbildung 3.2(d) erhält man durch die FFT letztlich ein Einkanalsspektrum, das in Abbildung 3.2(b) dargestellt ist. Dieses Einkanalsspektrum einer Probe ($I_P(\tilde{\nu})$) muss allerdings noch in Relation zu einer geeigneten Referenzmessung gestellt werden, um den Reflexions- beziehungsweise Transmissionsgrad der Probe zu berechnen:

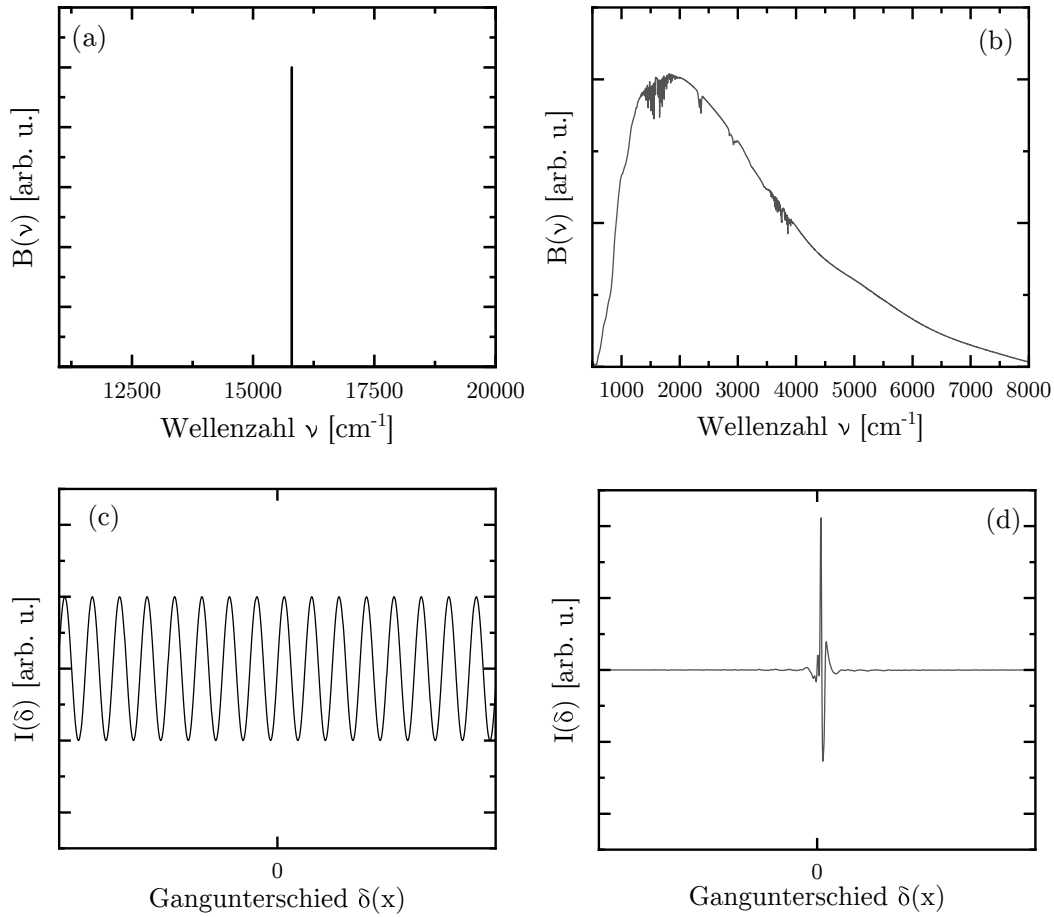


Abbildung 3.2: Interferogram für (c) einen HeNe-Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm (d) die Globar Strahlungsquelle. Die dazugehörigen Spektren sind in (a) und (b) aufgetragen.

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{I_P(\tilde{\nu})}{I_{\text{ref,T}}(\tilde{\nu})} \quad (3.36)$$

$$R(\tilde{\nu}) = \frac{I_P(\tilde{\nu})}{I_{\text{ref,R}}(\tilde{\nu})} \quad (3.37)$$

Im Falle von Transmissionsmessungen ist eine geeignete Referenz ein im gewünschten Spektralbereich nicht absorbierendes Medium, im Idealfall also Vakuum. Auch trockene Luft oder mit N_2 gespülte Luft eignet sich als Referenz. Im Spektrum von Abbildung 3.2(c) sind Absorptionen von Restwassermolekülen in der gespülten Luft enthalten. Ändert sich die Konzentration des Wassers in der Luft zwischen Probe und Referenzmessung, so wird das Spektrum in diesem Wellenzahlbereich verfälscht. Für Reflexionsmessungen muss ein geeignetes reflektieren-

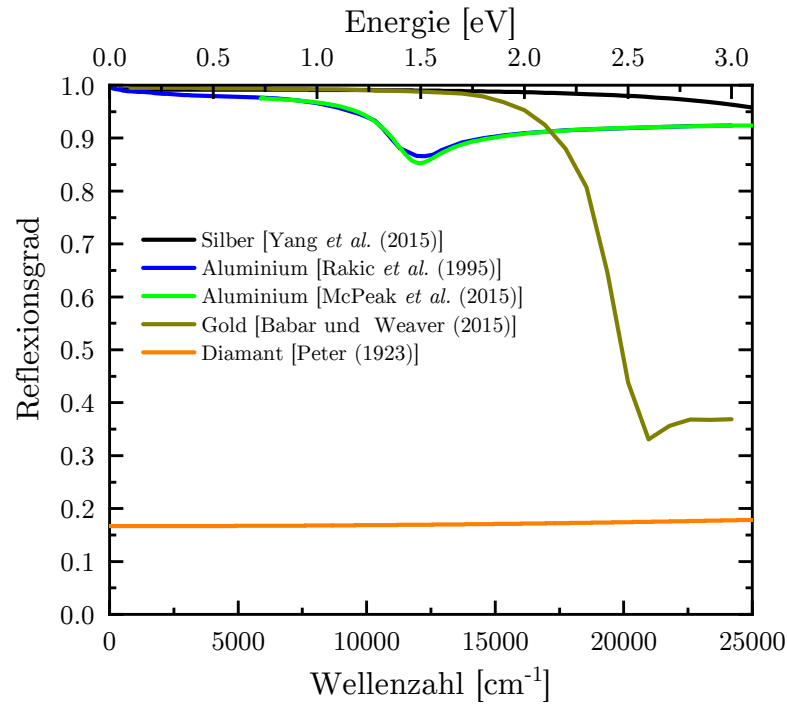


Abbildung 3.3: Reflexionsgrad verschiedener Spiegelmaterialien im Bereich 0–25 000 cm⁻¹ [63–67].

des Material gefunden werden. Idealerweise ist der Reflexionsgrad dieses Materials bei senkrechtem Einfall nahe Eins und über den gewünschten Frequenzbereich konstant. Im MIR-Bereich eignen sich dafür Gold- und Silberspiegel. In Abbildung 3.3 ist der Reflexionsgrad verschiedener Spiegelmaterialien aufgetragen. Da Silber an Luft anläuft, wird für den NIR- und VIS-Bereich Aluminium als Referenz verwendet. Ist der Reflexionsgrad der Referenz $R_{\text{Ref}} < 100\%$, so werden die Spektren mit dem bekannten Reflexionsgrad der Referenz mittels Gleichung (3.38) korrigiert.

$$R(\tilde{\nu}) = \frac{I_{\text{P}}(\tilde{\nu})}{I_{\text{ref,R}}(\tilde{\nu})} \cdot R_{\text{ref}}(\tilde{\nu}) \quad (3.38)$$

Für die Aufnahme des Interferogramms ist eine für den gewünschten Spektralbereich passende Kombination von breitbandiger Quelle, Strahlteiler und Detektor notwendig. Als Quellen standen ein Globar (ein U-förmiger Siliciumcarbid-Stift) für den FIR- und MIR-Bereich und eine externe 100 W Wolframlampe für den NIR- und VIS-Bereich zur Verfügung. Die verwendeten Detektoren und deren Empfindlichkeit sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Dabei bezeichnet NEP die kleinste nachweisbare Strahlungsleistung (*Noise Equivalent Power*) und $D^* = (A\Delta f)^{1/2}/\text{NEP}$ die

Detektivität bezogen auf die Empfängerfläche A und die Bandbreite Δf [68]. Der MCT- und der InSb-Detektor, der im MIR- bzw. NIR-Bereich verwendet wird, muss mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Das Bolometer muss mit flüssigem Helium gekühlt werden, da der Energiebereich des FIR¹ nochmals niedriger ist, wohingegen die Silizium-Diode für den sichtbaren Bereich ein Raumtemperaturdetektor ist.

Tabelle 3.1: Spektralbereich, in dem die verschiedenen Detektoren verwendet werden und deren Empfindlichkeit nach [62].

Detektor	Spektralbereich [cm^{-1}]	Empfindlichkeit
Silizium-Bolometer	8-600 (FIR)	NEP: $< 1 \cdot 10^{-13} \text{ W Hz}^{-1/2}$
MCT mit ZnSe Fenster	600-12 000 (MIR)	D^* : $> 2 \cdot 10^{10} \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$
InSb	1850-10 000 (NIR)	D^* : $> 1,5 \cdot 10^{11} \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$
Silizium-Diode	9000-25 000 (VIS)	NEP: $< 1 \cdot 10^{-14} \text{ W Hz}^{-1/2}$

Zusätzlich zum Detektor muss noch ein passender Strahlteiler gewählt werden. Idealerweise wird 50 % der Strahlung bei einem bestimmten Auftreffwinkel der Strahlung je reflektiert und transmittiert und es findet keine Absorption statt. Zusätzlich muss der Strahlteiler ebenfalls für den Laser teilweise durchlässig sein. Die verwendeten Strahlteiler sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Für den NIR- und VIS-Bereich wurde ein breitbandiger CaF_2 -Strahlteiler verwendet, für den MIR-Bereich ein KBr-Strahlteiler und für den FIR-Bereich wurde eine 6 μm Mylar-Folie verwendet.

Tabelle 3.2: Strahlteilermaterial und der verwendbare Spektralbereich nach [62].

Strahlteiler	Spektralbereich [cm^{-1}]
Mylar 6 μm	30-680 (FIR)
KBr	350-8000 (MIR)
CaF_2	4000-50 000 (NIR/VIS)

¹Nach ISO 20473:2007 ist der FIR-Bereich von $10\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$, der MIR-Bereich von $200\text{-}3333 \text{ cm}^{-1}$ und der NIR-Bereich von $3333\text{-}12\,820 \text{ cm}^{-1}$ definiert. Im angloamerikanischen Raum findet sich allerdings ebenfalls die Definition FIR: $10\text{-}667 \text{ cm}^{-1}$ und daran anschließend der MIR und NIR Bereich.

3.3.2 Fouriertransformations-Mikrospektroskopie

Die Probengröße für druckabhängige Messungen ist durch die Geometrie der Druckzelle (siehe Unterabschnitt 3.4.1) je nach Zelle auf rund 80-300 μm begrenzt. Deshalb wurden die Messungen unter einem Bruker Hyperion 1000 Mikroskop durchgeführt, dessen Strahlengang in Abbildung 3.4 dargestellt ist, und das an einen externen Ausgang des Spektrometers gekoppelt ist. Zwischen Mikroskop und das evakuierte Spektrometer wird ein für den gewünschten Wellenzahlbereich optisch transparentes Fenster eingebracht und das Mikroskop zur Verringerung der Absorption durch CO_2 und H_2O durchgehend mit trockenem N_2 gespült.

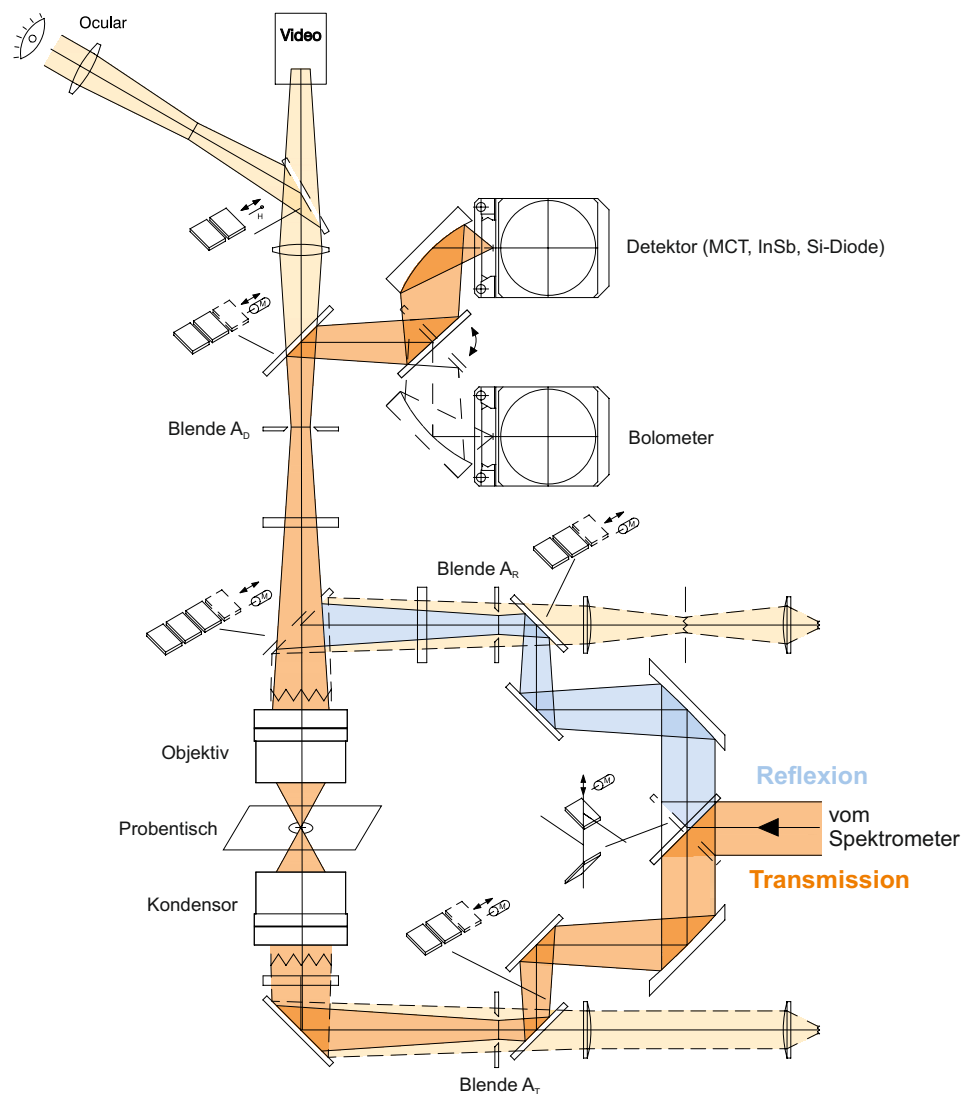


Abbildung 3.4: Schematischer Strahlengang des Bruker Hyperion 1000 Mikroskops.

Der Strahl durchläuft nach der Einkopplung in das Mikroskop einen für die Transmission und Reflexion unterschiedlichen Pfad. Im Transmissionsmodus wird der Strahl auf eine kreisrunde Blende A_T (Blendengröße: 0,30-3,75 mm und 12 mm) fokussiert und dann zum Kondensor gebracht. Dieser fokussiert den Strahl nun auf die Probe. Die durchgelassene Strahlung wird dann vom Objektiv aufgenommen und auf die Austrittsblende A_D (Blendengröße: 0,30-3,75 mm und 12 mm) fokussiert. Der divergente Strahl wird von dort durch einen elliptischen Spiegel auf das Detektorelement fokussiert. Durch die beiden Blenden A_T und A_D kann konfokal gemessen werden, um mögliche Streustrahlung zu minimieren.

Im Reflexionsmodus wird der Strahl zunächst auf eine rechteckige Schneidblende A_R fokussiert und dann durch den Halbspiegel die Hälfte des Strahles vom Objektiv auf die Probe fokussiert. Das Objektiv dient hierbei als Kondensor und Objektiv zugleich, nimmt die von der Probe reflektierte Strahlung auf und fokussiert sie durch die offene Seite des Halbspiegels auf die Austrittsblende A_D und von dort analog zum Transmissionsmodus zum Detektorelement. Durch die Schneidblende A_R und die Austrittsblende A_D ist eine nahezu konfokale Messung möglich.

Anstelle des Messstrahls kann auch jeweils im Transmissions- und Reflexionsmodus sichtbares Licht eingestrahlt werden, womit der Probenbereich dann durch ein Okular beziehungsweise durch eine Kamera betrachtet werden kann. Im Reflexionsmodus wird bei sichtbarem Licht standardmäßig ein Strahlteiler statt des Halbspiegels verwendet, wodurch es zu einer kleinen Verschiebung des betrachteten Probenbereichs im Reflexionsmodus kommt. Um bei kleinen Probenflächen die Fläche wohldefiniert zu messen, wurde deshalb der Halbspiegel statt des Strahlteilers für die Beobachtung dieser Flächen verwendet. Mit dieser optischen Betrachtung wurde auch die Schneidblende A_R eingestellt, indem die beiden Schneiden soweit zuge dreht wurden, dass die Abbildung der Schneidblende auf der Probe gerade noch nicht mit der ausgewählten Austrittsblende erkennbar ist.

Der verwendete Kondensor und das verwendete Objektiv sind Schwarzschild Objektive, da optische Linsen zum einen Dispersion zeigen und zum anderen, in Abhängigkeit des Materials der Linse, den Frequenzbereich der Messung limitieren. Das Objektiv hat eine 15-fache Vergrößerung, eine numerische Apertur $NA = 0,4$ und einen Arbeitsabstand von 24 mm [69]. Über die numerische Apertur lässt sich der halbe Öffnungswinkel über $NA = n \sin \alpha$ zu $\alpha \approx 23,58^\circ$ berechnen. Die minimale Größe des Fokus (und damit der Probengröße) durch das Beugungslimit ist nach

Gleichung (3.39) abhängig von der numerischen Apertur und der Wellenlänge.

$$d_{\min} = \frac{0,61 \cdot \lambda}{\text{NA}} = \frac{0,61}{\tilde{\nu} \cdot \text{NA}} \quad (3.39)$$

Effektiv wird der Messpunkt auf der Probe über die Blende A_D ausgewählt, die dabei 15-fach verkleinert auf die Probe abgebildet wird. Deshalb wird in Abbildung 3.5 das Beugungslimit neben der Abhängigkeit der Probengröße auch in Abhängigkeit der Blendengröße dargestellt.

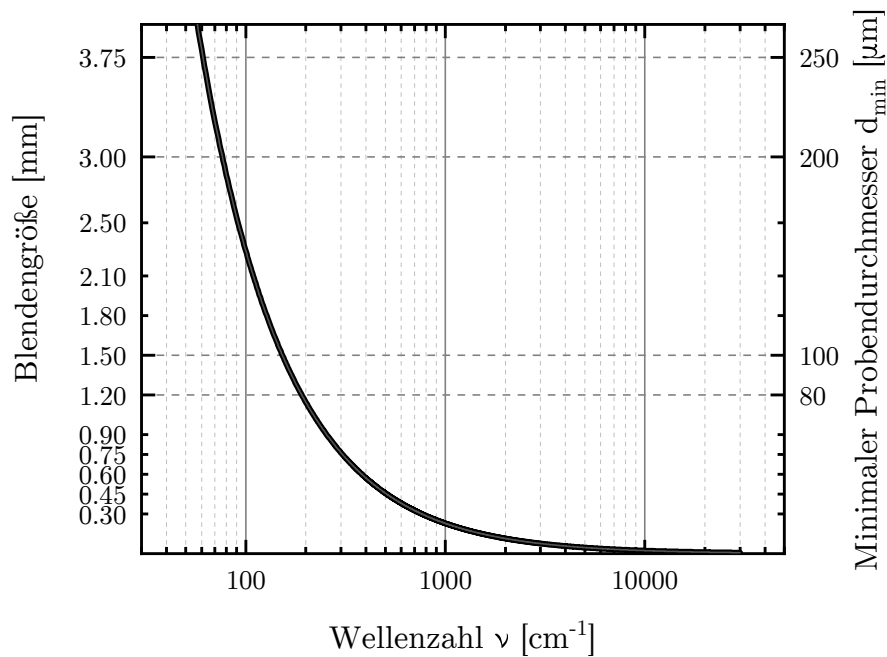


Abbildung 3.5: Beugungslimit des Messaufbaus in Abhängigkeit der Probengröße beziehungsweise der Blendengröße.

Um beispielsweise bei einer Wellenzahl von 200 cm^{-1} zu messen sind nach Gleichung (3.39) Proben mit einem Durchmesser von mindestens 80 μm nötig, die mit einer Blende von $1,2 \text{ mm}$ gemessen werden können. Im Mikroskop kann mit Proben $> 250 \text{ μm}$ bei geeigneter Wahl der Komponenten bis zur minimalen Wellenzahl von $\approx 60 \text{ cm}^{-1}$ gemessen werden, ohne in das Beugungslimit zu geraten. Ab etwa 800 cm^{-1} können nach Gleichung (3.39) (mit der kleinsten Blende von $0,3 \text{ mm}$) Proben mit einem Durchmesser $> 20 \text{ μm}$ gemessen werden. Der limitierende Faktor ist allerdings neben dem Beugungslimit auch die Empfindlichkeit des Detektors (siehe Tabelle 3.1), da die Intensität der Strahlung ungefähr mit $I \propto 1/d^2$, dem Quadrat des Blendendurchmessers, abnimmt.

Gleichung (3.39) gilt dabei streng nur für kollimierte Strahlung am Eingang des Mikroskops, die jedoch nicht der Realität entspricht. Zum einen ist die Quelle im Spektrometer keine perfekte Punktquelle und zum anderen führen auch kleine Fehler in der Optik des Strahlenganges zu Divergenz, die umso größer ist, je weiter man sich von einer punktförmigen Quelle entfernt. Die Divergenz kann durch eine kleiner gewählte Jaquinot-Blende im Inneren des Spektrometers verringert werden. Alternativ kann durch konfokale Messanordnung der divergente Teil der Strahlung teilweise abgeschnitten werden und so das Beugungslimit erreicht werden. Durch die zusätzliche Blende wird der Strahlungsfluss im Vergleich zur nichtkonfokalen Messanordnung verringert, allerdings werden hierbei hauptsächlich die Strahlenteile entfernt, die außerhalb des Fokuspunktes oder der Fokusebene liegen. Für eine genauere Bestimmung des Beugungslimits muss die Punktbildverwaschungsfunktion für die (konfokale) Messanordnung mit der realen Quelle berechnet werden [70–72].

3.3.3 UV-VIS-Mikrospektroskopie

Für die Messungen im UV-VIS-Bereich, die als Extrapolation der Daten verwendet werden, stand ein Eigenbau-Mikroskop zur Verfügung, an das ein CCD-Spektrograph gekoppelt ist. Auch im Eigenbau-Mikroskop wird die Fokussierung über Schwarzschild-Objektive vorgenommen jedoch sind hier zur Zeit keine konfokalen Messungen möglich, da die keine Blenden analog zu den Blenden A_T und A_R installiert sind. Als breitbandige Quelle diente eine Xe-Bogenlampe, die im Gegensatz zum FT-Spektrometer mittels Schwarzschild-Objektiv direkt auf die Probe fokussiert wird. Die reflektierte oder transmittierte breitbandige Strahlung wird dann über ein weiteres Objektiv auf eine Blende und von dort auf den Eintrittspalt eines CCD-Spektrographen abgebildet. Für die Begrenzung der Intensität der Strahlung sorgt eine Blende direkt nach der Quelle. Im Gegensatz zur FT-Mikrospektroskopie wird die gesamte breitbandige Strahlung auf die Probe fokussiert, und der reflektierte bzw. durchgelassene Anteil dann mit einem CCD-Spektrograph aufgenommen.

Der CCD-Spektrograph funktioniert nach dem Prinzip eines dispersiven Spektrometers, dessen Herzstück ein Monochromator ist. Vom Eintrittspalt wird die Strahlung kollimiert und auf ein dispergierendes Element (eines von drei wählbaren Gittern mit einer Dichte von 300, 600 oder 1800 Linien/mm) gelenkt. Durch das Gitter werden unterschiedliche Wellenlängen der breitbandigen Strahlung zu

unterschiedlichen Richtungen gebeugt und das Spektrum aufgespalten. Dieses aufgespaltene Spektrum wird auf einen Austrittsspalt abgebildet, welcher durch seine Größe und Position den Wellenlängenbereich festlegt, in dem die Strahlung detektiert wird. Im CCD-Spektrograph wird der Austrittsspalt nun durch einen CCD-Zeilensensor ersetzt, der die maximale Auflösung durch die Anzahl seiner Zeilen und das gewählte Gitter festlegt. An einem bestimmten Punkt können neben der Wellenlänge λ auch Wellenlängen λ/n (höherer Ordnung $n > 1$) auftreten. Die Intensität der Beugung höherer Ordnung ist jedoch im Allgemeinen viel kleiner als die Intensität der 1. Ordnung, weshalb diese vernachlässigt wird.

Für die Messungen wurde ein Andor Shamrock 303i Spektrograph mit einer iDus 420 CCD-Kamera und einem 300 Linien/mm Gitter verwendet. Dadurch wurde eine Auflösung von $\approx 0,32 \text{ nm}$ ($2\text{-}50 \text{ cm}^{-1}$) erreicht [73], was für den Zweck der Extrapolation mehr als ausreichend ist.

3.4 Mikrospektroskopie unter externem Druck in einer Diamantstempeldruckzelle

Für druckabhängige Messungen wird eine Diamantstempeldruckzelle (DAC, *diamond anvil cell*) verwendet, da diese durch die Bandlücke von $5,5 \text{ eV}$ ($44\,360 \text{ cm}^{-1}$) gleichzeitig ein gutes optisches Fenster für die spektroskopischen Messungen ist. Je nach Zelle können damit Drücke bis etwa 25 GPa erzeugt werden. Da Druck physikalisch als Kraft pro Fläche definiert ist, müssen die Proben sehr klein sein um den hohen Druck zu erreichen. Deshalb wird die Probe in der DAC mittels Mikrospektroskopie gemessen. Zunächst wird in Unterabschnitt 3.4.1 die Erzeugung hoher und möglichst hydrostatischer Drücke durch die zur Verfügung stehenden DACs beschrieben, in Unterabschnitt 3.4.3 werden die Methode zur Bestimmung des Druckes in der DAC und in Unterabschnitt 3.4.2 die Besonderheiten bei der Auswertung der Spektren einer Probe in einer DAC beschrieben.

3.4.1 Erzeugung von Drücken im GPa-Bereich durch Diamantstempeldruckzelle

Für Messungen bis zu 25 GPa wurde eine Zelle vom Syassen-Holzapfel-Typ [74] verwendet. Sie basiert auf dem Prinzip einer Kolben-Zylinder-Druckzelle [75], je-

doch ist an Kolben und Zylinder jeweils ein Diamantstempel mit einer Höhe von 1,5 mm und einem Stempeldurchmesser von 400 μm angebracht. Zwischen diesen beiden Diamantstempel befindet sich ein dünnes Metallplättchen (*Gasket*, Dichtung) mit einem Loch, das die Probenkammer darstellt und später genauer beschrieben wird. Der Druck kann über einen Hebelarm-Mechanismus verändert werden, indem der Abstand zwischen den beiden Diamanten verändert wird. Der Öffnungswinkel der Zelle beträgt 40° auf der Seite des Stempels und 50° auf der Seite des Zylinders. Weiterhin werden verschiedene DiaCell[®] CryoDAC-Mega Zellen verwendet. Die Funktionsweise der Zellen basiert ebenfalls auf dem Kolben-Zylinder-Prinzip mit Diamantstempeln, die Stempel mit einem Durchmesser von 600-900 μm besitzen. Dadurch können je nach Größe des Stempels Drücke zwischen 8-15 GPa erreicht werden. Der Öffnungswinkel beträgt hier 50° zur Kolben und zur Zylinderseite.

Würde man die Proben direkt zwischen die beiden Diamantstempel einklemmen, so erzeugt man Druck entlang nur einer Achse. Um einen (quasi-)hydrostatischen Druck zu erzeugen und einen geringeren radialen Druckgradienten zu erhalten wird ein Druckübertragungsmedium (PTM, *pressure transmitting medium*) zwischen die beiden Stempel gebracht und mit dem Gasket umschlossen. Das Gasket wird in der Zelle auf eine Dicke von 70-100 μm (abhängig vom zu erreichenden Druck) vorgedrückt, wobei das Gasket plastisch verformt und nach außen hin extrudiert wird. Um Platz für die Probe zu schaffen, wird im Zentrum der vorgedrückten Fläche ein Loch mittels elektrolytischer Abtragung gebohrt, dessen Durchmesser etwa zwei Drittel des Durchmessers des Stempels, also der vorgedrückten Fläche, beträgt. Neben der Probe werden in dieses Loch auch Rubinkugeln eingebracht, und das Loch mit einem Druckübertragungsmedium aufgefüllt. Der Druck wird erhöht, indem das Volumen der Probenkammer verringert wird. In Abbildung 3.6(a) ist eine mikroskopische Aufnahme einer gefüllten Zelle aufgezeigt. Der Strahlengang durch die Zelle ist in Abbildung 3.6(b)+(c) für die Transmissions- und Reflexionsmessungen dargestellt.

Durch das Druckübertragungsmedium wird der Druck (quasi-)hydrostatisch auf die Probe übertragen werden, und mit den Rubinkugeln kann der Druck *in situ* bestimmt werden (siehe nächster Abschnitt). Im Druckmedium bilden sich im Idealfall auch unter Druck keine Scherkräfte aus, es sollte mit der Probe weder chemisch reagieren noch physisch in diese eindringen und nicht komprimierbar sein. Wenn das

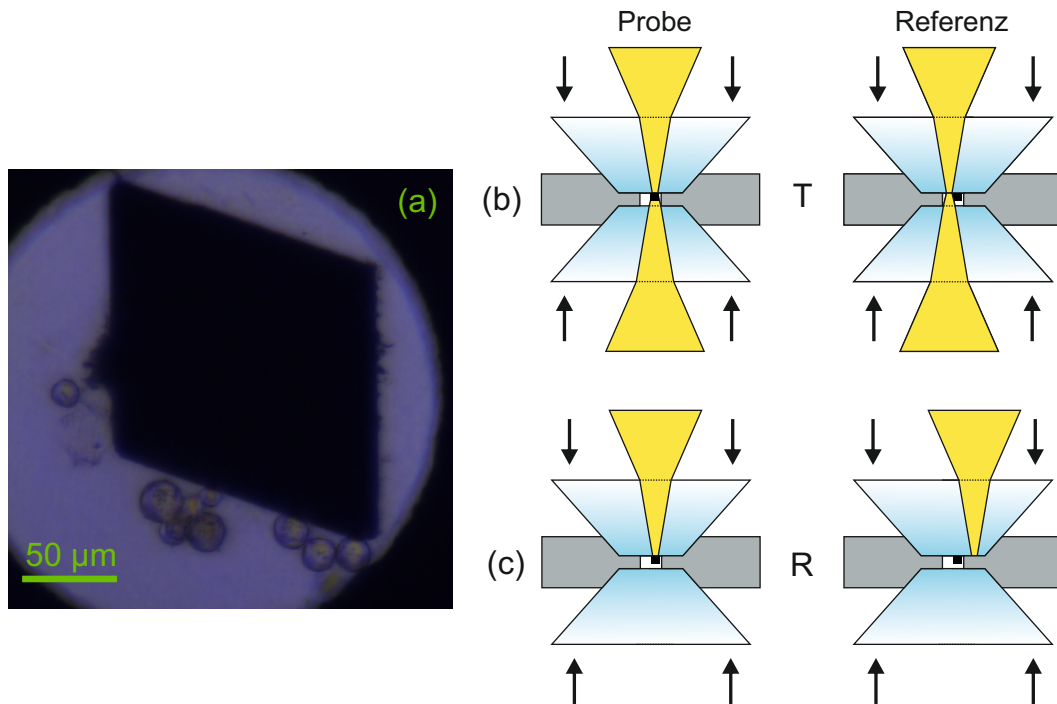


Abbildung 3.6: (a) Mikroskopische Aufnahme der Probenkammer gefüllt mit Probe, Rubinkugeln und Druckmedium (transparent). (b)+(c) Skizze der Zelle für Transmissions- und Reflexionsmessungen.

Druckmedium nicht komprimierbar ist, so muss für eine Druckerhöhung das Volumen der Probenkammer weniger stark verringert werden und die Energie, die in dem Medium gespeichert wird, und damit die Ausfallrate des Diamanten geringer ist. Scherkräfte sorgen dafür, dass der Druck nicht gleichmäßig in der Probenkammer verteilt ist. Dadurch kann die Druckmessung verfälscht sein und nicht mehr von einem hydrostatischen Druck ausgegangen werden. Abhängig von der Symmetrie und Geometrie reagiert die Probe unterschiedlich sensitiv auf nicht isotrope Drücke. Materialien mit hoher Symmetrie reagieren dabei nach Sherman [76] besonders sensitiv auf kleine Druckkomponenten entlang nur einer Achse. Flüssige Druckmedien sind dabei im Allgemeinen hydrostatischer als Feste, weshalb für die Röntgenmessungen Helium verwendet wurde, das unter Druck zunächst flüssig und bei 11,5 GPa fest wird [77]. Für Reflexionsmessungen eignen sich feste Druckmedien besser als flüssige oder gasförmige, da sie wesentlich einfacher zu handhaben sind und beim Füllen der Probenkammer mit einem flüssigen Druckmedium eine hohe Wahrscheinlichkeit besteht, dass das Druckmedium zwischen Probe und Stempel fließt. Deshalb wurde für die optischen Messungen CsI als quasi-hydrostatisches

Druckmedium verwendet. Dieses bleibt auch unter einem Druck von 25 GPa im Bereich $200\text{--}20\,000\text{ cm}^{-1}$ transparent [78, 79], weshalb die gleichzeitige Messung der Transmission ebenfalls möglich ist.

3.4.2 Auswertung der Spektren von Proben in einer Diamantstempelzelle

Misst man nun die Reflexion und Transmission einer Probe, die in einer Diamantstempelzelle von einem Druckmedium umgeben ist, so wird die Auswertung und Modellierung der Spektren durch die Diamant-Probe-Grenzfläche komplizierter. Nach Gleichung (3.9) ist der Reflexionsgrad an der Grenzfläche zwischen einer Probe und einem Medium abhängig von den optischen Eigenschaften der Probe und den optischen Eigenschaften des direkt umgebenden Mediums. Für die Druckzellen wird ein hochreiner, nichtleitender Typ IIa Diamant verwendet, bei dem die Absorption durch eine Stickstoffkonzentration von $< 1 \cdot 10^{-3} \%$ minimal ist. Der Brechungsindex n_d von Diamant beträgt bei 1000 cm^{-1} etwa 2,38 und steigt bis $20\,000\text{ cm}^{-1}$ auf 2,43 (siehe Abbildung 3.7) [67, 80, 81]. Die Druckabhängigkeit ist mit $-0,000\,52\text{ GPa}^{-1}$ gering [82], weshalb der Brechungsindex im Bereich $0\text{--}20\,000\text{ cm}^{-1}$ und $0\text{--}25\text{ GPa}$ üblicherweise als konstant angenommen wird.

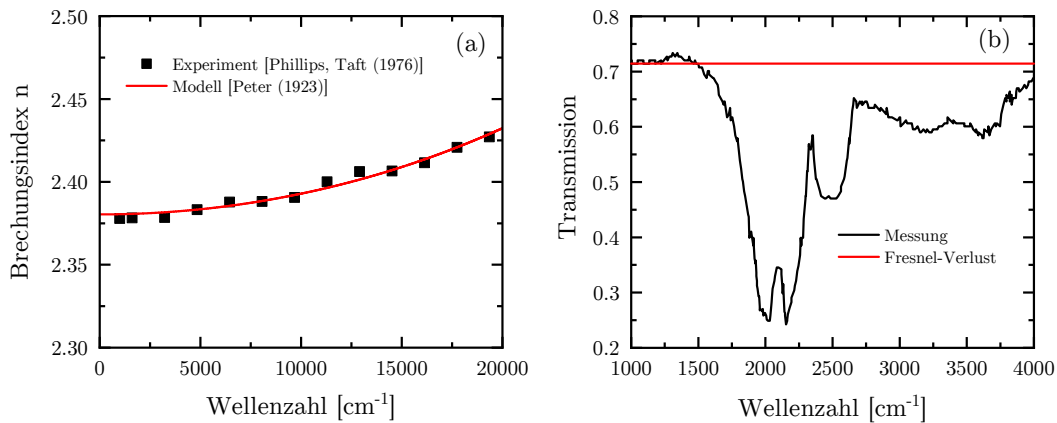


Abbildung 3.7: (a) Brechungsindex n des Diamantstempels nach [80, 81] und Modell nach [67]. Der Extinktionskoeffizient k ist über den gewählten Bereich null. (b) Transmission des Diamantstempels im Bereich der Phononenanregungen höherer Ordnung. Die durchgezogene zeichnet die erwartete Transmission durch den Fresnel-Verlust ohne Absorption.

Diamant besitzt eine Bandlücke von $44\,360\text{ cm}^{-1}$ (5,5 eV) [83] und die direkte

Anregung von Phononen durch eine elektromagnetische Welle ist durch das fehlende Dipolmoment verboten, weshalb die Transmission unterhalb dieses Bereiches lediglich durch den Fresnel-Verlust verringert sein sollte. Transmissionsmessungen zeigen im Bereich von $1500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ allerdings eine Absorption, die auf die gleichzeitige Anregung von zwei oder drei Phononen zurückzuführen ist [83].

Unter Annahme von konstantem n_d ist die Reflexion der Grenzfläche zwischen Diamant und Probe R_{s-d} nun:

$$R_{s-d}(\tilde{\nu}) = \frac{|\tilde{N}_d - \tilde{N}_s|^2}{|\tilde{N}_d + \tilde{N}_s|^2} \approx \frac{(2,38 - n_s(\tilde{\nu}))^2 + k_s(\tilde{\nu})^2}{(2,38 + n_s(\tilde{\nu}))^2 + k_s(\tilde{\nu})^2} \quad (3.40)$$

Experimentell wird R_{s-d} nach Gleichung (3.38) bestimmt. Die Referenz wird nun ebenfalls an der gleichen Grenzfläche des Diamanten bestimmt, da die Intensität der Strahlung durch den (doppelten) Durchgang durch den Diamanten um T' verringert wird. Dadurch hebt sich die Absorption auch im Bereich der Mehrphononanregungen auf. In realen Spektren ist in diesem Bereich meist eine Verfälschung des Spektrums zu beobachten. Die Ursache dieser Verfälschung ist eine nicht vernachlässigbare Streustrahlung, die den Diamanten nicht in gleicher Weise wie die Strahlung von Probe und Referenz durchläuft. Diese Streustrahlung kann durch Reflexion an der oberen Diamant-Luft-Grenzfläche entstehen, die zu einem geringen Teil ebenfalls den Detektor erreichen kann. Üblicherweise wird deshalb das Spektrum dann im Bereich der Mehrphononanregungen durch ein Modell interpoliert. Allerdings ist auch das Spektrum außerhalb dieses Bereiches von dieser Streustrahlung betroffen. Die real gemessene Reflexion $R_{s-d,M}$ bestimmt sich daher nach Gleichung (3.41), wobei I_{Streu} die im Allgemeinen nicht bestimmbare Intensität der Streustrahlung ist, die das Interferometer durchlaufen hat und den Detektor erreicht.

$$R_{s-d,M} = \frac{I_s + I_{\text{Streu}}}{I_{\text{Ref}} + I_{\text{Streu}}} \cdot R_{\text{Ref}} \quad (3.41)$$

Um die Streustrahlung, zu minimieren, werden die Messungen konfokal durchgeführt. Für R_{s-d} kleiner (größer) R_{Ref} wird die Reflexion überschätzt (unterschätzt). Durch eine geeignete Referenz $R_{\text{Ref}} \approx R_{s-d}$ lässt sich der Einfluss damit weiter verringern. Da die zu erwartende Reflexion der Proben an der Probe-Diamant-Grenzfläche sehr klein ist, wird hier die untere Diamant-Luft-Grenzfläche der offenen Zelle als Referenz verwendet.

Trotzdem kann der Einfluss durch die Streustrahlung nicht genügend minimiert werden. Da ein Fehler in der Reflexion einen je nach Verlauf der dielektrischen Funktion bis zu zehn mal so großen Fehler in dem berechneten σ_1 bewirken kann [84], werden die gemessenen Spektren mit einem Faktor $f(\tilde{\nu})$, der sich nach folgender Gleichung berechnet, normiert.

$$f(\tilde{\nu}) = \frac{R_{s-d,0}}{R_{s-d}(P_0)} \quad (3.42)$$

Dabei bezeichnet $R_{s-d}(P_0)$ den Reflexionsgrad bei dem niedrigsten Druck in der Diamantstempelzelle, und $R_{s-d,0}$ den erwarteten Reflexionsgrad an der Diamant-Proben Grenzfläche, welcher mit Gleichung (3.40) aus den mit der Kramers-Kronig-Relation bestimmten \tilde{N}_s der freistehenden Probe berechnet oder mittels eines geeigneten Modells simuliert werden kann. Um das Signal-Rausch-Verhältnis der Spektren nicht zu beeinflussen, kann der Normierungsfaktor vor der Multiplikation geglättet werden. Die Spektren können dann mit den bereits besprochenen Methoden ausgewertet werden, um die optischen Eigenschaften der Probe unter externem Druck zu ermitteln.

Bei der Kramers-Kronig-Analyse ist jedoch eine Anpassung notwendig [85]. Durch die Probe-Diamant-Grenzfläche entsteht ein zusätzlicher Phasenterm und Gleichung (3.21) verändert sich zu:

$$\phi_{\tilde{r}}(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\ln R(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' + \left[\pi - 2 \arctan \frac{\beta}{\omega} \right] \quad (3.43)$$

Dabei bezeichnet β den Punkt der Singularität in der oberen Halbebene der komplexen Frequenz, der lediglich für die Probe-Luft-Grenzfläche ausgeschlossen werden kann. Dieser Wert wird durch den Vergleich der mit der modifizierten Kramers-Kronig-Relation und der mit dem Drude-Lorentz-Modell bestimmten optischen Leitfähigkeit ermittelt. Die Modellierung erfolgt über Gleichung (3.40), bei der $\tilde{N}_s(\omega)$ durch eine geeignete dielektrische Funktion für die Probe modelliert wird.

3.4.3 Druckbestimmung in der DAC mit der Rubin Lumineszenz Methode

Der Druck in der Probenkammer wird mit der Rubin-Lumineszenz-Methode bestimmt. Die Rubine bestehen aus Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) mit Cr^{3+} -Verunreinigungen, wobei die Sauerstoffatome oktaedrisch um die Al/Cr-Atome angeordnet sind und

die Al/Cr-Atome eine Honigwabenstruktur bilden. Die physikalischen Eigenschaften wie Gitterstruktur, Kompressibilität, elektronische Struktur, Phasenübergänge sind in Referenz [86] zusammengefasst. In Abbildung 3.8(a) ist das Energieschema des Cr^{3+} dargestellt. Die Energieniveaus des Cr^{3+} werden durch das Kristallfeld aufgespalten. Mit Hilfe eines grünen Lasers mit einer Wellenlänge von 532 nm (2,33 eV) werden nun Elektronen vom $^4\text{A}_2$ -Grundzustand in das $^4\text{T}_2$ -Band angeregt und können von dort in das aufgespaltene ^2E -Band relaxieren. Aus diesen beiden Zuständen kann das Elektron nun in den Grundzustand zurückfallen, wobei die beiden scharfen R_1 - und R_2 -Linien entstehen, die für verschiedene Drücke in Abbildung 3.8(b) dargestellt sind.

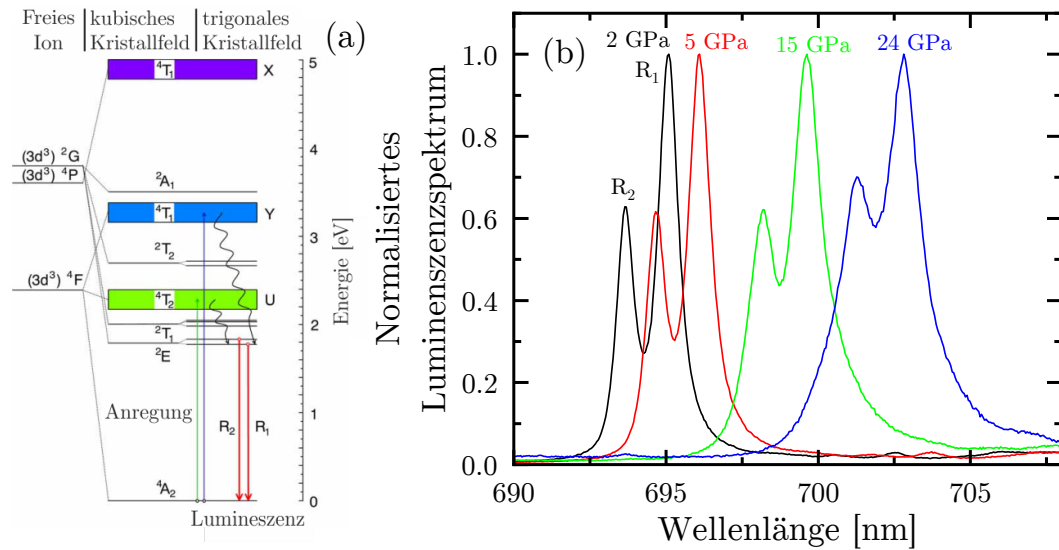


Abbildung 3.8: (a) Elektronische Anregungen von Cr^{3+} im Rubin. (b) Rubin Lumineszenzspektren der R_1 und R_2 Linien zur Kalibration des Druckes für verschiedene Drücke.

Da dieser Übergang durch die Spin-Auswahlregel verboten ist, muss neben dem Photon auch ein Phonon emittiert werden. Die Breite dieser beiden Linien ist deshalb temperaturabhängig und wird bei Raumtemperatur hauptsächlich von der Elektron-Phonon-Wechselwirkung bestimmt [87]. Durch diese Wechselwirkung ist auch die energetische Position dieser beiden Linien eine Funktion der Temperatur. Da alle Messungen bei der gleichen Temperatur stattgefunden haben, sei hierfür auf weiterführende Literatur ([75, 86, 87]) verwiesen.

Das Energieniveau der ^2E -Zustände ist abhängig vom Unterschied in der Kristallfeldaufspaltung des ^4F - und ^2G -Energieniveaus, welche nach der Ligandenfeld-

theorie beide mit dem Metall-Liganden-Abstand d ungefähr nach d^{-5} skalieren. Ein kleiner Unterschied in der Druckabhängigkeit dieser Aufspaltung bewirkt nun eine Verschiebung der R_1 - und R_2 -Übergänge zu niedrigeren Energien. Bei 300 K liegen diese Übergänge bei $\lambda_{0,R_1} = 694,25$ nm und $\lambda_{0,R_2} = 692,86$ nm. Die Druckabhängigkeit kann im Druckbereich < 150 GPa durch Gleichung (3.44) berechnet werden.

$$P(\lambda) = \frac{A}{B} \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_{0,R_1}} \right)^B - 1 \right] \quad (3.44)$$

mit $A = 1876,0 \pm 6,7$ und $B = 10,71 \pm 0,14$ [88]. Diese Druckskala wurde in den letzten Jahrzehnten mehrfach verändert und angepasst. Für eine intensive Diskussion sei auf Referenz [86] verwiesen.

Die Lumineszenz der Rubinkugel wird am Video-Port im Strahlengang des Mikroskops (siehe Abbildung 3.4) über ein Glasfaserkabel mit einem CCD Spektrographen aufgenommen. Der anregende Laser wurde ebenfalls über den Video-Port mittels eines dichroitischen Spiegels eingekoppelt, der Strahlung im Bereich $\approx 500 - 580$ nm reflektiert und für die Rubin-Lumineszenz durchlässig ist. Durch die Wahl des Gitters im Spektrographen im Zusammenspiel mit der Pixeldichte der CCD-Kamera wurde eine Auflösung von $< 0,05$ nm erreicht, was einer Druckauflösung von $< 0,2$ GPa entspricht. Die reale Druckauflösung ist allerdings auch abhängig von den experimentellen Gegebenheiten in der Zelle. Die Kalibrierung der Druckskala erfolgt im Idealfall unter hydrostatischen Bedingungen mit einem hydrostatischem Druckmedium. Hydrostatisch heißt, dass entlang aller drei Raumrichtungen der gleiche Druck vorherrscht und keine Scherkräfte auftreten (vgl. Abschnitt 4.5). Alleine durch die Anwesenheit einer Probe, die sich unter Druck nicht isotrop komprimiert, ist diese Bedingung nicht mehr erfüllt, wodurch der gemessene Druck beeinflusst wird. Im realen Experiment besteht das gesamte Druckmedium für die Rubinkugel also aus einem Zusammenspiel von Probe, Druckmedium und eventuell vorhandenen weiteren Rubinkugeln [76]. Für eine detailliertere Diskussion von nicht hydrostatischen Bedingungen auf die Rubinskala, sei auf Referenz [86] verwiesen. Als Indikatoren für nicht hydrostatische Bedingungen wird die Linienbreite der R_1 - und R_2 -Linien oder die Größe der Aufspaltung der beiden Linien vorgeschlagen [75,86]. Die Linienbreite beträgt bei 300 K ungefähr $11,5 \text{ cm}^{-1}$ (0,55 nm) für die R_1 -Linie und $8,5 \text{ cm}^{-1}$ (0,41 nm) für die R_2 -Linie [86]. Sie ist allerdings ebenfalls abhängig vom Dotierungsgrad, der Natur des anregenden Licht-

tes und der Homogenität der Dotierung, weshalb ein Vergleich der Linienbreite nur für den gleichen Rubin sinnvoll erscheint [75, 89, 90]. Unter hydrostatischen Bedingungen sollte sich die Halbwertsbreite mit zunehmendem Druck bis mindestens 20 GPa leicht verringern [91]. In den Experimenten dieser Arbeit vergrößert sich die Linienbreite mit zunehmendem Druck von typischerweise 0,75 nm bei niedrigem Druck auf 1,2 nm bei Drücken > 20 GPa. Die anfängliche Verbreiterung ist nicht nur auf das quasi-hydrostatische Druckmedium CsI zurückzuführen. Auch die Kompressibilität der Probe im Verhältnis zum Druckmedium spielt im Zusammenspiel mit der Probengeometrie und der Position und Orientierung der Rubinkugeln in der Zelle eine signifikante Rolle [76, 86]. Durch die experimentellen Gegebenheiten (CsI als Druckmedium) ist der Fehler im absoluten Wert des Druckes größer, wie beispielsweise für den Phasenübergang bei TiOCl bestimmt wurde [92]. Die absolute Abweichung ist abhängig von Faktoren wie (anisotroper) Kompressibilität der Probe, Orientierung der CrO_6 -Oktaeder, Druckmedium, Gasketmaterial und Volumenverhältnis von Probe zu Druckmedium, weshalb keine generellen Aussagen getroffen werden können.

Kapitel 4

Röntgenbeugung an einer Synchrotron Strahlenquelle unter externem Druck in einer Diamantstempelzelle

Mit Hilfe der Röntgenbeugung (XRD, *x-ray diffraction*) kann die Struktur der Materie bestimmt werden. Beim Bestrahlen von Kristallen mit Röntgenstrahlung wird diese an den Ebenen eines Kristalls gebeugt und es entsteht ein für die Kristallsymmetrie charakteristisches Beugungsmuster. Dabei ist die Einkristallbeugung die genaueste Methode für eine Bestimmung der kristallinen Struktur eines Materials. Da für die hohen Drücke kleine Proben und damit auch kleine Strahldurchmesser nötig sind, verwendet man wegen ihrer hohen Brillanz eine Synchrotron Strahlungsquelle. Falls keine Einkristalle des Materials vorhanden sind kann ebenfalls die Beugung an einem kristallinen Pulver beobachtet werden. Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen entstanden alle an der Beamline ID15B an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble, Frankreich. In den folgenden Abschnitten wird nach einer groben Einführung in die Grundlagen der Röntgenbeugung zunächst der prinzipielle experimentelle Aufbau für Röntgenbeugung in einer DAC an dieser Synchrotron-Strahlungsquelle beschrieben, bevor auf die Vorgehensweise bei Messungen von Einkristall- und Pulverproben eingegangen wird.

4.1 Grundlagen der Beugung von Röntgenstrahlung an Materie

Ein Kristall besteht aus einer dreidimensionalen periodischen Anordnung von Atomen, an welchen jeweils Röntgenstrahlung gestreut wird. Die Kristallstruktur kann damit als ein Satz von identischen Einheitszellen mit identischem Inhalt beschrieben werden, die lückenlos mit identischer Orientierung im Raum gestapelt sind. Das Kristallgitter ist durch die periodische Anordnung der Einheitszellen definiert. Es gibt sieben Typen an Einheitszellen, die sieben Kristallsystemen zugeordnet werden. Da auch Gitterpunkte innerhalb einer Einheitszelle liegen können (primitiv *versus* raumzentriert *versus* flächenzentriert), kann nach A. Bravais jede denkbare Struktur durch eines von 14 sogenannten Bravais-Gittern aufgebaut werden [93]. Die Darstellung dieser Einheitszellen geschieht üblicherweise über die drei Gittervektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} und \mathbf{c} beziehungsweise der drei Gitterparameter a , b und c und deren Zwischenwinkel α , β und γ . Neben der offensichtlichen Translationssymmetrie entlang der Gittervektoren in alle drei Raumrichtungen, beinhalten die meisten Kristalle zusätzliche Symmetrien innerhalb der Einheitszellen. Diese Symmetrien umfassen die Inversionssymmetrie, Spiegelebenen, Rotationsachsen und Schraubachsen, wobei nicht alle Symmetrien und Gittertypen kombiniert werden können. Es ergeben sich 230 einzigartige Raumgruppen für ein dreidimensionales Gitter, die in Referenz [94] zusammengefasst sind. Die Position der Atome innerhalb dieser Einheitszellen wird durch Bruchteile (x, y, z) der Gitterparameter angegeben. Gitterebenen werden über die mit den größten gemeinsamen Teiler gekürzten reziproken Schnittpunkte der Ebene mit den Kristallachsen, den Millerschen Indizes (h, k, l) angegeben. Das reziproke Gitter ist darüber definiert, dass jede reziproke Achse senkrecht auf zwei Achsen im Realraum steht und für jeden Gittervektor $\mathbf{a} \circ \mathbf{a}^* = 1$ gilt [95]. Konstruktive Beugung tritt auf, wenn die reziproken Gitterebenen eines Kristalles unter einem Winkel θ von Strahlung der Wellenlänge λ bestrahlt werden, so dass die Bragg-Gleichung erfüllt ist:

$$\lambda = 2d \sin \theta = \frac{4\pi}{Q} \sin \theta \quad (4.1)$$

Dabei bezeichnet Q den Gitterfaktor und d den Netzebenenabstand zweier paralleler Ebenen der über die folgende Gleichung berechnet werden kann:

$$d = \frac{1}{|h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*|} = \frac{2\pi}{Q} \quad (4.2)$$

Die Intensität der gebeugten Strahlung I_{hkl} ist mit dem Strukturfaktor F_{hkl} über $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$ verbunden. Der Strukturfaktor ist durch die Translationssymmetrie durch Aufsummieren über alle Atome in einer Einheitszelle nach folgender Gleichung festgelegt:

$$F_{hkl} = \sum f_i \exp[2\pi i(hx_i + ky_i + hz_i)] \exp(-U_i Q^2/2) \quad (4.3)$$

Dabei bezeichnet U_i die durchschnittliche Auslenkung eines Atoms (zum Beispiel durch thermische Anregung von Gitterschwingungen) aus seiner Ideallage und f_i den atomaren Formfaktor. Dieser Formfaktor steigt für Röntgenstrahlung mit der Ordnungszahl Z des Atoms und sinkt mit zunehmendem Q . Das heißt schwere Atome werden bei der Röntgenstrahlung leichter detektiert. Die Elektronendichte und der Strukturfaktor sind prinzipiell Fourierkonjugierte zueinander. Da bei der Messung die Intensität und damit $|F_{hkl}|^2$ bestimmt wird, geht die Phaseninformation verloren und eine direkte Darstellung der Elektronendichte (und damit der Position und Ordnungszahl der Atome in der Einheitszelle) ist ohne Modell nicht möglich.

4.2 Experimenteller Aufbau für Röntgenbeugung an der European Synchrotron Radiation Facility

Synchrotronstrahlung wird durch die Beschleunigung eines geladenen Teilchens emittiert. In einer Synchrotroneinrichtung erfolgt diese Beschleunigung zentripetal durch Ablenken von Elektronen auf eine Kreisbahn. Da sich das beschleunigte Elektron wie ein Dipol verhält, emittiert es bei nichtrelativistischen Geschwindigkeiten räumlich isotrope Strahlung ähnlich einer Dipolantenne. Nähert sich die Geschwindigkeit des Elektrons der Lichtgeschwindigkeit, so wird die Strahlung tangential mit einem immer kleiner werdenden Öffnungswinkel emittiert. Dadurch entsteht eine vielfach höhere Brillanz der Synchrotronstrahlung im Vergleich zu herkömmlichen Strahlungsquellen. Brillanz definiert den räumlichen und Winkelbereich der Verteilung des Strahlungsflusses und definiert dadurch den prinzipiell kleinsten Punkt auf den die Strahlung fokussiert werden kann. Die emittierte Strahlung ist dabei im Bereich zwischen Mikrowellenfrequenzen und harter Röntgenstrahlung kontinuierlich, wobei die maximale abgestrahlte Energie von der Energie der Elektronen (typi-

scherweise 6–8 GeV am ESRF) und von der Stärke des ablenkenden Magnetfeldes abhängt. In modernen Synchrotroneinrichtungen verwendet man Undulatoren zur Erzeugung der Röntgenstrahlung. Ein Undulator zwingt den Elektronenstrahl mit Hilfe von alternierenden Magneten in kurzem Abstand (≈ 20 nm) auf eine wellenförmige Bahn und erzeugt durch Überlagerung Strahlung, die aus einer fundamentalen Frequenz und einer Serie aus höher Harmonischen besteht. Eine Verbreiterung dieser Linien im Spektrum entsteht durch die endliche Anzahl an Auslenkungen des Elektronenstrahles [75, 96–98].

Für die Beamline ID15B des ESRF wird die dritte Harmonische ($E = 30$ keV) einer solchen Strahlungsquelle als Röntgenquelle verwendet [96]. Der Strahl wird vertikal über sphärische Spiegel und horizontal über einen asymmetrisch geschnittenen gekrümmten Si(111)-Laue-Monochromator auf einen Punkt von typischerweise $30 \times 30 \mu\text{m}$ fokussiert. Der Punkt kann für Messungen im Megabarbereich auf etwa $5 \times 5 \mu\text{m}$ reduziert werden [99]. Die Fokussierung erfolgt auf die Probe in der DAC, deren Beugungsmuster dann von einem MAR-555 Flachbilddetektor aufgenommen wird. Auf die Unterschiede bei den Messungen von Einkristallen und Pulverproben wird in den nächsten beiden Abschnitten eingegangen. Diamant eignet sich als Stempelmateriale für Hochdruckmessungen am Synchrotron, da die Transmission durch 5 mm Diamant für Photonen mit einer Energie von 30 keV gegen eins läuft, wohingegen bei niedrigeren Energien, wie sie eine konventionelle Cu K_α Laborquelle liefert, bereits rund die Hälfte der Strahlung absorbiert wird [75]. Eine Absorptionskorrektur des Diamanten muss bei den Messungen also nicht vorgenommen werden. Trotzdem treten Artefakte und ein Hintergrund durch Beugung an Diamant und dem PTM auf, denen in geeigneter Weise Sorge getragen werden muss [96].

4.3 Einkristalldiffraktometrie

Für Messungen am Einkristall wird die Zelle an einem Goniostaten angebracht, der für eine exakte und stabile Positionierung der Probe auf Verschiebebühnen montiert ist. Für eine Definition des konventionellen Referenzsystems der Rotationsachsen φ , χ , ω und ψ bei Einkristalldiffraktometrie sei auf Referenz [100] verwiesen. Die Messungen werden durch ω -Scans entlang einer senkrechten Rotationsachse durchgeführt, wobei der Winkel χ , unter dem diese Messungen stattfinden,

variiert werden kann. Für den Datenerwerb wurde den etablierten Protokollen der Beamline gefolgt, die in Referenz [96] dargestellt sind. Durch den Öffnungswinkel der DAC ist der Winkel ω auf einen Bereich zwischen $\pm 35^\circ$ begrenzt, in welchem mit einer Schrittweite von $\Delta\omega = 0,5^\circ$ gemessen wurde. Als Beugungsmuster entstehen dann im Idealfall punktförmige Reflexe auf dem Flachbilddetektor. Bei der gewählten Schrittweite entstehen somit 140 Bilder, die durch den zweidimensionalen Flachbilddetektor räumlich verzerrt sind. In dieser Arbeit wurden die Bilder mit der CrysalisPro Software ausgewertet [101] und dabei der etablierten Herangehensweise für Einkristalldaten an der Beamline gefolgt [96], wodurch die Laue-Gruppe und die Gitterparameter bestimmt werden. Dabei wird die räumliche Verzerrung ebenso wie die starken Reflexe des Diamanten berücksichtigt und man erhält durch die Zuordnung der Reflexe zu verschiedenen Beugungsebenen eine Intensitätstabelle der hkl -Ebenenscharen. Diese Tabellen wurde in dieser Arbeit mit der Jana2006 Software [102] weiter ausgewertet, um auf die atomare Struktur innerhalb der Einheitszelle schließen zu können. Dabei kann entweder ein theoretisches Modell verfeinert werden, oder die atomare Struktur mit einer direkten Methode mittels Fourier-Transformation bei verschiedenen Phasenmodellen mit SIR2014 [103] bestimmt und dann verfeinert werden. Als weitere Programme sind Superflip, eine Methode die auf Varianz der Ladungsverteilung basiert [104], und SHELXT, eine weitere direkte Methode [105], in die Jana2006 Software integrierbar. Für die druckabhängigen Messungen wurde die bekannte atomare Struktur der Einheitszelle bei Umgebungsdruck als Ausgangspunkt für die Strukturverfeinerung verwendet.

4.4 Pulverdiffraktometrie

Im Gegensatz zur Einkristallbeugung, bei dem der Kristall sich in einer bestimmten Orientierung zum Strahl befindet, besteht ein ideales Pulver aus vielen einzelnen Kristalliten die in allen Orientierungen gleichverteilt vorliegen. Diese Methode wurde zuerst durch Debye und Scherrer [106] und Hull [107] entwickelt. Die Röntgenstrahlung an einer Netzebenschar mit Netzebenenabstand d_i wird durch die unterschiedlichen Orientierungen kegelförmig unter einem Winkel $2\theta_i$ zum Primärstrahl gebeugt. Schneidet man diesen Kegel senkrecht zum Primärstrahl mittels des Flachbilddetektors, so entstehen auf diesem konzentrische Ringe. Jedem dieser Ringe kann bei Kenntnis der Geometrie des Aufbaus ein Winkel $2\theta_i$ und über

die Bragg-Gleichung eindeutig ein Netzebenenabstand d_i zugeordnet werden. Falls die Anzahl an Orientierungen in einem Kristall zu gering ist, entsteht ein grobkörniges Muster der Ringe oder die Intensität mancher Ringe kann erniedrigt sein. In Abbildung 4.1(a) ist ein nahezu ideales, zweidimensionales Beugungsbild der gemessenen Li_2RhO_3 -Probe dargestellt.

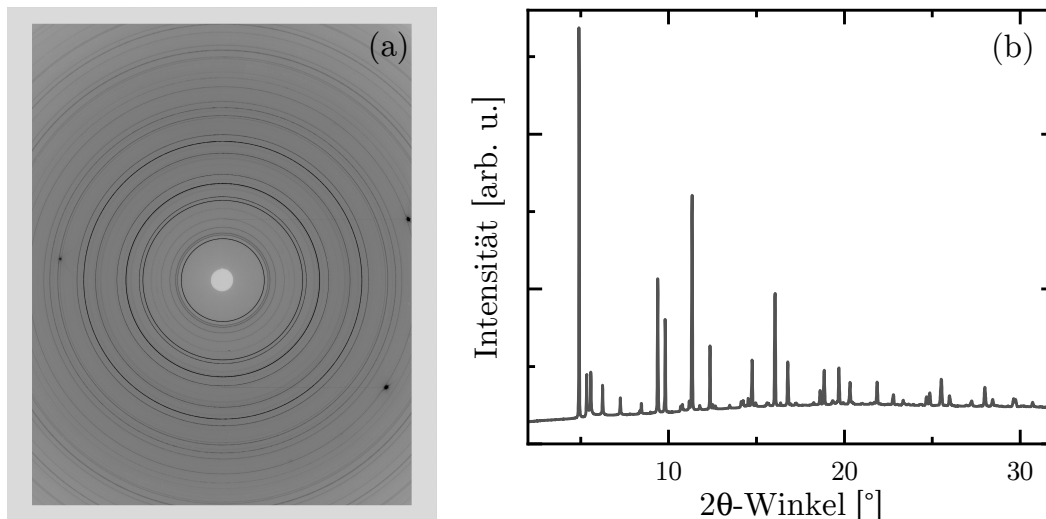


Abbildung 4.1: (a) Beugungsringe wie am Detektor gemessen für Li_2RhO_3 bei 0 GPa. (b) Integriertes Beugungsmuster in Abhängigkeit vom Winkel 2θ .

Dieses Beugungsbild wurde mit Hilfe der beim ESRF entwickelten FIT2D Software in einen 2θ -Scan umgewandelt [108]. Dies geschieht durch radiale Integration, wobei die Position des direkten Strahls, die geometrischen Daten (wie Detektorabstand und Verkippung) und die exakte Wellenlänge der Röntgenstrahlung, die für die Bestimmung des 2θ -Winkels nötig sind, mittels einer Si-Referenz bestimmt werden. Weiterhin werden vor der Integration ungewollte Reflexe durch den Diamanten und das Druckmedium durch eine Maske entfernt. Dadurch erhält man eindimensionale 2θ -Scans in Abhängigkeit vom Druck, von denen einer in Abbildung 4.1(b) dargestellt ist. Im Gegensatz zur Beugung am Einkristall erhält man nicht direkt I_{hkl} , da diese zum einen nicht indiziert sind und zum anderen verschiedene Beugungsebenen überlappen können, weshalb die Methoden der Einkristallbeugung nicht erfolgreich sind.

Die Rietveld-Verfeinerung löst das Problem, indem sie, ausgehend von einem Modell der atomaren Koordination, die Beugungsbilder anpasst [109]. Um das Modell an die Pulverdaten anzupassen sind zusätzliche experimentelle Parameter wie

der Hintergrund und die Peakform notwendig. Die Gitterparameter definieren eine Liste mit Reflexpositionen und indizieren somit die beobachteten Peaks.

Der Le-Bail-Fit basiert prinzipiell auf der Rietveld Methode, benötigt allerdings kein Modell der atomaren Koordination für den Fit [110]. Die Strukturparameter werden zunächst alle gleich gesetzt und dann mit der Rietveld-Methode verfeinert, wobei der Le-Bail-Fit damit als Rietveld-Verfeinerung mit einem Strukturmodell mit unendlich vielen Parametern angesehen werden kann. Durch den Le-Bail-Fit können dann die experimentellen Parameter wie Hintergrund, Peakform und Gitterparameter optimal alleine angepasst werden und er dient damit als Obergrenze für die Güte des Fits in einer gewählten Symmetrie.

Wie gut ein Fit ist wird im Allgemeinen über die R -Faktoren angegeben. Dabei werden verschiedene R -Faktoren in der Literatur verwendet, wobei für eine detaillierte Diskussion auf Referenz [111] verwiesen wird. Der häufigste ist dabei der gewichtete Profilmfaktor R_{wp} der direkt aus der Wurzel der minimierten Größe folgt. Dieser Faktor ist allerdings auf die Anzahl an Datenpunkten gewichtet und wird damit vom Fit des Hintergrundes ebenso wie von der Anzahl an Datenpunkten beeinflusst. Der gewichtete reine Profilmfaktor cR_{wp} reduziert die gemessene Intensität y_i am Datenpunkt i um den Hintergrund b_i und ist damit bei einem guten Fit des Hintergrundes unabhängig von diesem. Ein weiterer Faktor ist der Bragg-Faktor R_B , der vergleichbar mit Einkristallmessungen die Intensität, die durch das Modell einem bestimmten Bragg-Reflex zugeordnet wird, als Maßstab ansetzt. Diese drei R -Faktoren werden über die folgenden Gleichungen berechnet [112, 113]:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}{\sum_i w_i y_i(\text{obs})^2}} \quad (4.4)$$

$$cR_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y'_i(\text{obs}) - y'_i(\text{calc}))^2}{\sum_i w_i y_i(\text{obs})^2}} \quad (4.5)$$

$$R_B = \frac{\sum_K |I_K(\text{obs}) - I_K(\text{calc})|}{\sum_K I_K(\text{obs})} \quad (4.6)$$

wobei y_i die Intensität am Datenpunkt i , $y'_i = y_i - b_i$ die um den angepassten Hintergrund b_i korrigierte Intensität am Datenpunkt i und I_K die Intensität, die dem K -ten Bragg-Reflex zugeordnet wird, bezeichnet.

Da auch die Fehlerbalken des Strukturmodells und damit zum Beispiel der berechneten Atomabstände auf die Anzahl an Datenpunkten gewichtet ist, wird der

Fehler bei der Auswertung der Pulverproben unterschätzt. Realistischere Fehlerbalken können durch den Bérar-Faktor erhalten werden, der lokale Korrelationen berücksichtigt [114].

Da die Kristallstruktur für die vorliegende Probe bei Umgebungsdruck bereits bekannt ist, wurde das Beugungsbild zunächst mit einem strukturlosen Le-Bail-Fit angepasst, bevor mit der Rietveld-Methode die Struktur verfeinert wurde. Als Startparameter diente beim niedrigsten angelegten Druck dabei die aus der Literatur bekannte Kristallstruktur und Symmetrie der Probe, beziehungsweise der am nächsten liegende Druckpunkt der druckabhängigen Messungen.

4.5 Lineare Elastizitätstheorie und isothermische Zustandsgleichung nach Murnaghan

Die Volumenänderung eines Festkörpers bei einer bestimmten, gleichbleibenden Temperatur durch einen hydrostatischen Druck wird als seine isothermische Zustandsgleichung (EoS, *equation of states*) bezeichnet und kann über das Kompressionsmodul K , definiert nach Gleichung (4.7), charakterisiert werden.

$$K = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (4.7)$$

Eine Spannung $\sigma_i = F_i/S_0$, definiert durch Kraft F_i auf eine Querschnittfläche S_0 bewirkt in einem Festkörper eine Dehnung $\epsilon_i = \Delta x_i/x_0$, die als die Längenänderung Δx_i bezogen auf eine Ausgangslänge x_0 definiert ist.

Lineare Elastizitätstheorie

In der linearen Elastizitätstheorie wird der Spannungstensor σ_{ij} über den Elastizitätstensor vierten Grades C_{ijkl} mit dem Verzerrungstensor ϵ_{kl} über das verallgemeinerte Hooksche Gesetz ($\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl}$) in Beziehung gebracht. Die 81 Komponenten des Tensors C_{ijkl} (Summation über $i, j, k, l = 1, 2, 3$ im dreidimensionalen, allgemeinen Fall) können über verschiedenen Überlegungen auf maximal 21 Komponenten reduziert werden und es ergibt sich mit der (symmetrischen) Nachgiebigkeitsmatrix S mit Komponenten s_{ij} die folgende Matrixgleichung:

$$\epsilon_i = s_{ij}\sigma_j \quad (4.8)$$

Dabei bezeichnen $i, j = 1, 2, 3$ die Komponenten der Normalspannungen (und Normaldehnungen) und $i, j = 4, 5, 6$ die Komponenten der Schubspannung (Scherungen). Unter hydrostatischem Druck P sind alle Normalspannungen gleich ($\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = P$) und alle Schubspannungen null ($\sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0$). Für infinitesimale Änderungen in Druck und Volumen gilt dann für jede Komponente der Dehnung:

$$\epsilon_i = (s_{i1}\sigma_1 + s_{i2}\sigma_2 + s_{i3}\sigma_3) = -(s_{i1} + s_{i2} + s_{i3}) \partial P \quad (4.9)$$

Im infinitesimalen Grenzfall entspricht die Summe der drei Normaldehnungen der relativen Volumenänderung $\partial V/V$ und damit:

$$-\frac{\partial V}{V} = (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3) = [s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2(s_{12} + s_{13} + s_{23})] \partial P \quad (4.10)$$

Deshalb ist das Kompressionsmodul für hydrostatische Komprimierung bei jedem Druck über die sechs Komponenten der Nachgiebigkeitsmatrix bei demselben Druck definiert:

$$K = -V \frac{\partial P}{\partial V} = [s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2(s_{12} + s_{13} + s_{23})]^{-1} \quad (4.11)$$

Damit ist das Kompressionsmodul für hydrostatische Komprimierung bei infinitesimaler Druckänderung definiert, nicht jedoch für endliche Änderungen des Volumens [115–118].

Lineare Module

Analog zu Gleichung (4.7) wird für die Veränderung linearer Dimensionen x_i ein lineares Module M_i und eine lineare Kompressibilität β_i definiert:

$$\beta_i = -\frac{1}{x_i} \left(\frac{\partial x_i}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{M_i} \quad (4.12)$$

Diese können ebenfalls durch einen Tensor dargestellt werden [115, 119], weshalb sich auch die linearen Kompressibilitäten durch die Summe der Nachgiebigkeitsmatrixelemente darstellen lässt ($\beta_i = -\epsilon_i/\partial P = (s_{i1} + s_{i2} + s_{i3})$). Die Summe der Normaldehnungen ($i = 1, 2, 3$) soll dabei im infinitesimalen Grenzfall der Dehnung des Volumens entsprechen, weshalb sich die folgende Beziehung ergibt:

$$\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{K} \quad (4.13)$$

Um diese Konsistenz zu erhalten, müssen dieselben Gleichungen für Volumenänderung und die Änderungen der Gitterparameter verwendet werden [120]. Im einfach kubischen isotropen Fall mit nur einem Gitterparameter a ergibt sich damit $\beta_V = 3\beta_a$. Unter Anwendung von Gleichung (4.13) und (4.12) kann das Kompressionsmodul dann mit folgender Gleichung aus den linearen Modulen berechnet werden [118]:

$$K = \left(\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b} + \frac{1}{M_c} \right)^{-1} \quad (4.14)$$

Die so definierten linearen Module besitzen numerische Werte, die dreimal so groß wie der numerische Wert des Volumens sind, da sich die drei linearen Kompressibilitäten β_i zur Kompressibilität des Volumens β_V addieren sollen [118].

Zustandsgleichung nach Murnaghan

Da es keine thermodynamische Grundlage dafür gibt, wie sich das Kompressionsmodul unter endlichem Druck ändert, sind alle Zustandsgleichungen an eine Reihe von Annahmen geknüpft und damit empirisch. Üblicherweise werden diese über den Wert bei Umgebungsdruck K_0 und dessen Ableitungen nach dem Druck ($K' = \partial K / \partial P$, $K'' = \partial^2 K / \partial P^2$, ...) parametrisiert. Eine einfache Zustandsgleichung, die für die Erfordernisse dieser Arbeit ausreichend ist, ist die Zustandsgleichung zweiter Ordnung nach Murnaghan [121], die auch für lineare Größen ($r = a, b, c$) definiert werden kann [122]:

$$V_P = V_0 \left(1 + \frac{K'_0}{K_0} P \right)^{1/K'_0} \quad (4.15)$$

$$r = r_0 \left(1 + \frac{M'_0}{M_0} P \right)^{1/M'_0} \quad (4.16)$$

Aufgrund der zuvor angeführten Gründe, ist die Gleichung für die linearen Größen und das Volumen identisch. Diese Definition unterscheidet sich von der Definition in Referenz [123], weshalb in dieser Arbeit im Vergleich zu dieser Veröffentlichung dreimal so große numerische Werte für die linearen Module M_i ergeben, konsistent zu Literatur [122] und zu Modulen, die aus Ultraschallmessungen bestimmt werden können (siehe z.B. [124]). Für isotrope Materialien ergibt sich $K'_0 = 4$ und $M'_0 = 12$ [120]. Diese Zustandsgleichung kann Daten allerdings nur bis zu einer Komprimierung von rund 10 % korrekt beschreiben, da $K'' = 0$ angenommen wird, im Gegensatz zur Beobachtung kleiner negativer Werte für K'' [118].

Kapitel 5

Physikalische Eigenschaften ausgewählter A_2MO_3

Honigwabenstrukturen ($A=\text{Li,Na}$ und $M=\text{Ir,Rh}$)

Dieses Kapitel soll einen Überblick über die physikalischen Eigenschaften der hier diskutierten Übergangsmetallverbindungen geben. Dabei wird im ersten Abschnitt auf die kristalline Struktur eingegangen, im zweiten Abschnitt sollen dann die elektronischen und optischen Eigenschaften diskutiert werden. In diesem Teil wird der Fokus auf den mit dem Messaufbau (FT-Spektroskopie und UV-VIS-Spektroskopie) zu erfassenden Bereich der phononischen Anregungen und der Ir d–d-Anregungen liegen. In diesem Abschnitt werden auch die magnetischen Eigenschaften kurz vorgestellt.

5.1 Kristallstruktur der A_2MO_3 -Verbindungen

5.1.1 Kristallstruktur von Na_2IrO_3 , $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ und Li_2RhO_3

Die hier diskutierten A_2MO_3 (mit $A = \text{Li, Na}$ und $M = \text{Ir, Rh}$) Übergangsmetalloxide kristallisieren bei Raumtemperatur alle in der monoklinen $C2/m$ -Symmetriegruppe mit einer zweizähligen C_2 -Rotationsachse entlang des Gittervektors \mathbf{b} und einer auf \mathbf{b} senkrecht stehenden Spiegelebene. Die in der Literatur gefundenen Gitterpara-

Tabelle 5.1: Gitterparameter aus der Literatur.

Verbindung	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V_{EZ} [Å ³]	$b/\sqrt{3}a$
Na ₂ IrO ₃ [6]	5,427(1)	9,395(1)	5,614(1)	109,037(18)	270,58(9)	0,9995(2)
α -Li ₂ IrO ₃ [127]	5,1749(2)	8,9359(2)	5,1194(2)	109,827(5)	222,70(2)	0,996 96(5)
Li ₂ RhO ₃ [36]	5,1198(1)	8,8497(1)	5,1030(1)	109,61(2)	217,80(3)	0,997 96(2)
Li ₂ RhO ₃ [37]	5,1212(3)	8,8469(4)	5,1015(3)	109,641(3)	217,68(3)	0,997 38(7)

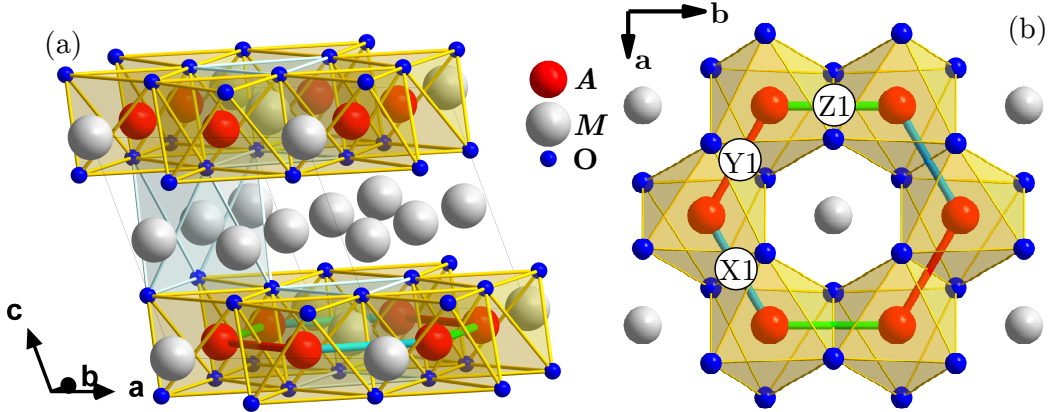


Abbildung 5.1: (a) Abbildung der Einheitszelle in einer isometrischen Ansicht. (b) Abbildung der M_2AO_3 Ebene (Blickrichtung entlang $[001]$) mit der Definition der M – M Bindungen.

meter a , b , c und der monokline Zwischenwinkel β sind für die hier diskutierten Verbindungen in Tabelle 5.1 aufgetragen. Da Li kleiner als Na und Rh kleiner als Ir ist, besitzt Li₂RhO₃ die kleinste Einheitszelle, gefolgt von α -Li₂IrO₃ und Na₂IrO₃. In früheren Veröffentlichungen wurden Daten von Pulverproben statt in der $C2/m$ -Zelle in einer $C2/c$ -Superzelle verfeinert [11, 125, 126], Messungen an Einkristallen bestätigten jedoch dann die höhere $C2/m$ -Symmetrie [6].

Die Einheitszelle in Abbildung 5.1 enthält zwei verschiedenartige ab -Ebenen: Die M_2AO_3 -Ebene enthält dabei MO_6 -Oktaeder, die in einer Wabenstruktur angeordnet sind (siehe Abbildung 5.1(b)). Zwei benachbarte Oktaeder teilen sich dabei jeweils eine gemeinsame Kante. Im Zentrum dieser Metalloxidsechsecke befindet sich ein Alkalimetall A , das diese Anordnung stabilisiert. Zwischen diesen Ebenen sind A_3O_3 -Ebenen interkaliert, in denen die Sauerstoffatome ebenfalls oktaedrisch um das Alkalimetall angeordnet sind. Diese Oktaeder sind allerdings aufgrund der schwachen Bindungen stark verzerrt. In jeder EZ sind somit 8 A -, 4 M -

und 8O-Atome enthalten, die sich durch die $C2/m$ -Symmetrie der Zelle mit sechs einzigartigen Atompositionen durch die in Tabelle 5.2 definierten sieben Parameter beschreiben lassen. Aus der Symmetrie folgt, dass ein Atom an der Position (x, y, z) auch gleichzeitig an den Positionen $(-x, -y, -z)$, $(-x, y, -z)$, $(x, -y, z)$ und $(x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z)$ erzeugt wird [94].

Tabelle 5.2: Die sieben Parameter der idealen Honigwabenstruktur.

	x	y	z
M_1	0	y_{M_1}	0
A_1	0	0	0
A_2	0	y_{A_2}	0,5
A_3	0	0,5	0,5
O_1	x_{O_1}	y_{O_1}	z_{O_1}
O_2	x_{O_2}	0	z_{O_2}

In Tabelle 5.3 sind die sieben Parameter für verschiedene Verbindungen anhand von verschiedenen Referenzen aufgelistet. Der partielle Austausch $B_{A_{M_1}}$ der M_1 -Position mit Alkalimetallatomen aus der A_1 -Position dient dazu, den Effekt der später genauer diskutierten Stapelfehler auf die Intensität der Peaks zu simulieren [6, 18, 129]. Damit die Stöchiometrie der Proben erhalten bleibt müssen gleich viele M -Atome die A_1 -Position besetzen und aufgrund der unterschiedlichen Symmetrie der Positionen muss $B_{M_{A_1}} = 2B_{A_{M_1}}$ gelten. Weiterhin darf die Gesamtzahl der M -beziehungsweise A -Atome in der Einheitszelle nicht verändert werden.

Anhand dieser Positionen lässt sich nun auch die Verzerrung der Wabenstruktur berechnen. Ein unverzerrtes Sechseck erhält man, wenn alle M - M -Verbindungen gleich lang sind, und die Winkel zwischen zwei benachbarten Verbindungen jeweils 120° betragen. In Abbildung 5.1(b) sind die Verbindungen nach der gängigsten Nomenklatur definiert [21]. Durch die Inversionssymmetrie der Struktur sind zwei gegenüberliegende Verbindungen immer exakt gleich lang, wodurch sich die Anzahl der einzigartigen Verbindungen von sechs auf drei (X1, Y1 und Z1) reduziert. Durch die C_2 -Symmetrie kann diese Anzahl weiter reduziert werden, da X1 und Y1 äquivalent sind. Somit genügt es die Y1- mit der Z1-Bindung zu vergleichen. Die Bedingungen für ein unverzerrtes Sechseck sind nach geometrischen Überlegungen

¹Nur Probe 2 dieser Referenz, da Probe 1 unstöchiometrisch verfeinert.

Tabelle 5.3: Atomare Koordination für ausgewählte Honigwabenn A_2MO_3 Strukturen. Eine Angabe ohne Fehler ist auch in der Originalliteratur ohne Fehler angegeben und weist auf eine nicht verfeinerte Position hin.

Ref.	Na_2IrO_3		$\alpha\text{-Li}_2IrO_3$		Li_2RhO_3	
	[6]	[128]	[129]	[127]	[36]	[37] ¹
y_{M_1}	0,333(1)	0,3332(1)	0,3332(2)	0,3331(4)	0,333	0,333
y_{A_2}	0,840(2)	0,8363	0,809(6)	0,809	0,819(1)	0,833
x_{O_1}	0,252(6)	0,259(3)	0,252(4)	0,25(1)	0,245(1)	0,266(1)
y_{O_1}	0,322(2)	0,3294(7)	0,316(1)	0,321(5)	0,321(1)	0,333
z_{O_1}	0,789(6)	0,792(3)	0,759(2)	0,765(8)	0,759(1)	0,754(1)
x_{O_2}	0,289(7)	0,259(3)	0,256(5)	0,27(2)	0,255(1)	0,266(1)
z_{O_2}	0,796(7)	0,270(3)	0,788(3)	0,76(1)	0,7738(1)	0,754(1)
$B_{A_{M_1}}$	–	0,177(6)	0,098(2)	–	0,131(3)	0,139(6)
$B_{M_{A_1}}$	–	0,354(9)	0,196(3)	–	0,263(2)	0,279(5)

erfüllt, wenn die y -Koordinate $1/3$ beträgt und $b/a = \sqrt{3}$ gilt [130]. Für Na_2IrO_3 erhält man somit ein fast perfekt unverzerrtes Sechseck mit $b/\sqrt{3}a = 0,9995(2)$, während für $\alpha\text{-Li}_2IrO_3$ bereits minimale Verzerrungen mit $b/\sqrt{3}a = 0,99696(5)$ auftreten. Mit $b/\sqrt{3}a = 0,99738 - 0,99796$ ist Li_2RhO_3 ein bisschen weniger stark verzerrt als $\alpha\text{-Li}_2IrO_3$.

5.1.2 Kristallstruktur von $(Na_{1-x}Li_x)_2IrO_3$

Neben den reinen Proben wurden auch partiell dotierte $(Na_{1-x}Li_x)_2IrO_3$ -Kristalle für $0 < x \leq 0,25$ optisch untersucht. Dabei sind die strukturellen Veränderungen mit x aus Referenz [130] entnommen. Da diese für die spätere Diskussion der optischen Daten relevant sind, werden sie im Folgenden kurz vorgestellt. Der Austausch von Na durch Li findet dabei nur in der Ir_2NaO_3 -Ebene statt, das heißt nur das Natriumatom im Zentrum des Ir–Ir-Sechsecks wird ausgetauscht und die Natriumatome der Zwischenebene bleiben erhalten. Deshalb sind auch nur Proben mit einer Dotierung zwischen $0 < x \leq 0,25$ stabil, während oberhalb von $x = 0,25$ eine Phasentrennung in eine $x = 0,25$ und $x = 1$ Phase auftritt. Die Stabilität der $x = 0,25$ Phase wurde unter anderem dadurch begründet, dass Li im Zentrum kürzere Ir–Ir-Bindungslängen erlaubt. Die Gitterparameter a und b verringern sich zwischen $x = 0$ und $x = 0,25$

um etwa 2,5 %, wobei die geringe Verzerrung des Ir–Ir-Netzwerkes durch die gleiche Verringerung von a und b erhalten bleibt. Im Gegensatz dazu hat die Dotierung nahezu keinen Einfluss auf den Parameter c , weshalb das c/a -Verhältnis mit der Dotierung steigt. Somit gibt es durch die Dotierung effektiv keinen chemischen Druck entlang der c -Achse. Referenz [131] postuliert Proben im Bereich zwischen $x = 0,25$ und $x = 1$, die allerdings nach theoretischen Berechnungen nicht stabil sein sollten und/oder eine Überlagerung zweier Phasen sein sollten [35, 130].

5.1.3 Stapelfehler und Zwillingsbildung bei den Honigwabenstrukturen

Die reale kristalline Struktur der Proben weist wie schon angesprochen Stapelfehler aber auch Zwillingsbildung auf [127, 129]. Ein Stapelfehler bei der Stapelung entlang der c -Richtung kostet nach Referenz [6] nur einen extrem geringen zusätzlichen Energiebetrag, weshalb dieser sehr wahrscheinlich ist. In Beugungsexperimenten am Einkristall lassen sich diese durch ein Beugungsbild der $(0kl)$ -Ebene anhand von diffuser Streuung entlang der l -Richtung für $k = \pm 2, \pm 4$ identifizieren [6, 127]. Bei einer hohen Dichte an Stapelfehlern werden die einzelnen Punkte nicht mehr vom diffusen Hintergrund unterscheidbar, wie Probe 2 in Abbildung 4(c) in Referenz [127] zeigt. In Experimenten an Pulverproben tritt zusätzliche Intensität zwischen dem (020) - und dem (110) -Beugungsreflex auf und die Intensität und Form der Peaks wird beeinflusst [18, 35, 129]. Eine Verschiebung der AM_2O_3 -Schicht um $\frac{1}{2}\mathbf{a} + \frac{1}{2}\mathbf{b}$ zur erwarteten Stapelfolge ist mit einer Vertauschung von $1/3$ der A Atome mit M in der M_2AO_3 -Ebene gleichzusetzen. Auf die Einheitszelle projiziert ergibt sich dadurch ein partieller Austausch von M_1 und A_1 .

Zwillingsbildung ist nur bei Messungen am Einkristall relevant. In Referenz [127] wird auf den Einfluss von (zu erwartenden) Zwillingen beziehungsweise deren Identifikation im Beugungsbild eingegangen. Dabei werden drei generelle Zwillingstypen diskutiert. Der Typ A Zwilling entsteht durch eine Drehung von 180° um (101) und tauscht die a -Richtung mit der c -Richtung. Der Typ B^\pm Zwilling entsteht durch eine Drehung von $\pm 90^\circ$ um $(\bar{1}01)$ und bringt die $\pm b^*$ Achse entlang (101) . Der Typ C^\pm Zwilling entsteht durch eine $\pm 120^\circ$ -Drehung um (001) , also einer Drehung des Iridium-Hexagons mit dem Austausch von $X1$, $Y1$ und $Z1$. Durch die sehr ähnlichen Bindungslängen ist dieser Austausch im Falle von Na_2IrO_3 aber auch für

α - Li_2IrO_3 besonders einfach. Typ A kann durch zusätzliche Peaks bei $(0, k, \pm 1)$, mit $k = \text{ungerade}$, Typ B^\pm durch zusätzliche Peaks bei $(2n/3, 0, 2n/3)$ und Typ C^\pm durch zusätzliche Peaks bei $(0, 2, n \pm 1/3)$ identifiziert werden. Damit lassen sich Typ A und Typ C im Beugungsbild der $(0kl)$ -Ebene und Typ B im Beugungsbild der $(h0l)$ -Ebene finden.

5.2 Optische, elektronische und magnetische Eigenschaften von A_2MO_3

Die optischen Eigenschaften von Na_2IrO_3 wurden im Bereich der Ir 5d t_{2g} -Anregungen bereits von Comin *et al.* [12] und später erneut von Sohn *et al.* [13] experimentell untersucht. Die optische Leitfähigkeit dieser beiden Referenzen ist in Abbildung 5.2 zusammen mit der später diskutierten freistehenden Messung dieser Arbeit abgebildet, wobei alle drei Ergebnisse unterschiedlich sind.

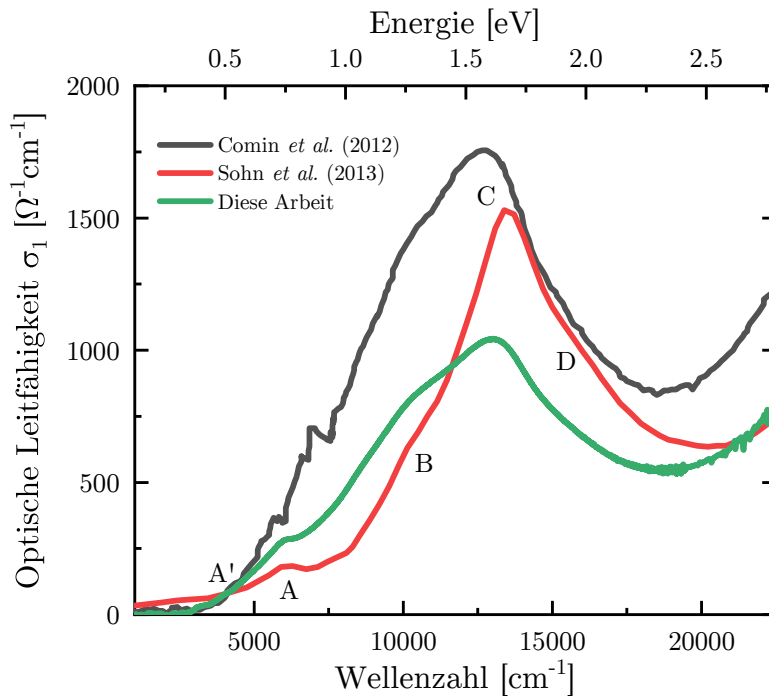


Abbildung 5.2: Optische Leitfähigkeit von Na_2IrO_3 von verschiedenen Referenzen im Vergleich zu der Messung in dieser Arbeit [12,13,132].

Im Energiebereich von 1000 - $22\,500\text{ cm}^{-1}$ haben Sohn *et al.* [13] fünf Hauptbeiträge diskutiert, die alle den Ir d-d-Anregungen zugeordnet werden, da die La-

dungstransferanregungen von den O 2p zu den Ir 5d t_{2g} -Zuständen oberhalb von $24\,000\text{ cm}^{-1}$ lokalisiert sind [12–14]. Im Vergleich dazu ist der Hauptbeitrag **C** bei Comin *et al.* [12] etwa 800 cm^{-1} zu niedrigeren Energien verschoben und der Beitrag **A** und **A'** nicht aufgelöst. Weiterhin fehlt das spektrale Gewicht unterhalb der Bandlücke von 4000 cm^{-1} . Das spektrale Gewicht um den Beitrag **B** und der höheren Energien ist dafür deutlich erhöht. Der Unterschied zwischen den Ergebnissen kann sowohl an einer unterschiedlichen Probenpräparation und/oder unterschiedlichen Bedingungen bei der Kristallzucht, als auch an der verwendeten Methode zur Bestimmung der optischen Leitfähigkeit liegen. Durch die schwachen Bindungen entlang der kristallographischen *c*-Richtung lassen sich die Kristalle relativ leicht für Messungen der (001)-Oberfläche spalten. Dabei entsteht jedoch eine von zwei unterschiedlich terminierten Oberflächen, die einen Einfluss auf die Photoemissionsmessungen hat [133]. Weiterhin wurde durch Rastertunnelmikroskopiemessungen eine unkonventionelle Oberflächenrekonstruktion gefunden, die die elektronische Struktur an der Oberfläche ebenfalls beeinflussen kann. In beiden Referenzen [12, 13] wurde die Ellipsometrie mit Reflexionsmessungen kombiniert, um die optische Leitfähigkeit zu erhalten. Die Ellipsometrie ist im Allgemeinen oberflächensensitiver als die in dieser Arbeit verwendete FT-Spektroskopie², weshalb unterschiedliche Oberflächenbedingungen den Unterschied zwischen den beiden Messungen und den Messungen in dieser Arbeit erklären können. Die Oberfläche von Na_2IrO_3 kann durch subsequentes Ätzen mit Argonplasma durch Entfernen von Natrium aus der Oberfläche sogar metallisch werden, ohne die Struktur der Oberfläche zu beeinflussen [134]. Insofern könnte spekulativ eine Dotierung der Oberfläche durch Na-Leerstellen das zusätzliche spektrale Gewicht unterhalb der Energielücke in der optischen Leitfähigkeit von Sohn *et al.* [13] erklären.

Die theoretische Behandlung dieser Beiträge ist ebenfalls nicht trivial. Durch den in Kapitel 2 diskutierten Wettbewerb zwischen Spin-Bahn-Wechselwirkung λ , elektronischer Korrelation U und Bandbreite W haben sich zwei dominante Interpretationen des elektronischen Grundzustandes für Na_2IrO_3 herauskristallisiert. Eines davon ist das lokale Bild eines relativistischen Mott-Isolator in der Nähe einer Kitaev-Quantenspinflüssigkeit und topologischen Quantenzustandes, während das andere einen Bandisolator mit quasimolekularen Orbitalen (QMO) als Grundzustand vorschlägt (Für eine Diskussion der Modelle siehe Kapitel 2.). In einer theo-

²Es wird bei Einfallswinkeln $> 0^\circ$ gemessen, wodurch die Eindringtiefe verringert ist.

retischen Studie von Kim *et al.* [19] werden mit der numerischen Methode exakter Diagonalisierung (ED), ausgehend von einem minimalen mikroskopischen Model, das sowohl den relativistischen Mott-Isolator, als auch den QMO-Grundzustand erreicht, die Auswirkungen der Parameter λ , U und der Hundschen Kopplung J_H auf den Grundzustand untersucht. Dafür wurde die Lochdichte $\bar{n}_{a_{1g}}$ des quasimolekularen a_{1g} -Bandes am Γ -Punkt als Maßstab für den QMO-Charakter des Materials eingeführt. Dieser sollte für einen reinen QMO-Zustand exakt eins sein. Dabei zeigte sich, dass sowohl ein steigendes $(U - 3J_H)/t$ - als auch ein steigendes λ/t -Verhältnis den Mott-Zustand begünstigt. t bezeichnet hier den Hoppingparameter zwischen zwei benachbarten Übergangsmetallen, der von dem Hopping über den Sauerstoff dominiert wird [17, 38]. Durch den Vergleich mit der experimentell verfügbaren optischen Leitfähigkeit und RIXS³ (resonanter inelastischer Röntgenstreuung) wird auf eine Lochdichte von $\bar{n}_{a_{1g}} \approx 0,3$ geschlossen [19]. Damit wurde Na_2IrO_3 als relativistischer Mott-Isolator identifiziert, der allerdings trotzdem einen QMO-Charakter besitzt, der zur beobachteten Mischung der $j_{\text{eff}} = 1/2$ - und $j_{\text{eff}} = 3/2$ -Orbitale führen kann [13].

Anhand von Messungen der DC-Leitfähigkeit wird der isolierende Charakter von Na_2IrO_3 , $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ und Li_2RhO_3 bestätigt [5, 35–37, 135]. In Halbleitern und den meisten Isolatoren wird üblicherweise eine Temperaturabhängigkeit des Widerstandes nach der Arrhenius-Gleichung ($\rho = \rho_0 \exp(E_a/T)$) erwartet. Der isolierende Charakter der drei Verbindungen wird allerdings ebenfalls mit den Mott *variable range hopping* (VRH)-Mechanismus ($\rho = \rho_0 \exp[(T_0/T)^{1/(d+1)}]$) bei niedrigen Temperaturen (≤ 150 K) beschrieben. Anpassungen der höheren Temperaturen liefern nach der Arrhenius Gleichung eine Aktivierungsenergie von > 350 meV für Na_2IrO_3 -Einkristalle [35], 159–225 meV für $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ -Pulver [5, 35, 135] und 80 meV für Li_2RhO_3 -Pulver [35–37]. Lei *et al.* [135] erkannte in Pulverproben von $\text{Li}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ dabei für $x \leq 0,5$ eine Temperaturabhängigkeit, die der Arrhenius-Gleichung folgt, und für $x \geq 0,5$ eine Temperaturabhängigkeit, die durch den VRH-Mechanismus beschrieben werden kann. Anhand dieser Daten besitzt Li_2RuO_3 , dessen Ru–Ru-Bindungen dimerisiert sind, damit einen höheren Mott-Charakter als das undimerisierte $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$. Todorova *et al.* [36] erkannte in Pulverproben von Li_2RhO_3 ein Verhalten nach der Arrhenius-Gleichung. Die gefundene Aktivierungs-

³Mit dieser Methode wird ähnlich zur optischen Spektroskopie die gemeinsame Zustandsdichte, allerdings mit unterschiedlicher Übergangswahrscheinlichkeitsmatrix, gemessen.

lücke wird dabei durch z.B. Domänengrenzen beeinflusst, weshalb sie lediglich als Näherung zu der realen Energielücke verstanden werden kann. Weil sich der VRH erst bei niedrigen Temperaturen zeigt und der Widerstand sich in der Honigwabenebene vom Widerstand entlang der c -Richtung deutlich unterscheidet [35], erscheint eine Zuordnung zu QMO oder Mott nur auf Basis der Widerstandsmessungen nicht zuverlässig.

Durch die anti-ferromagnetische Ordnung von $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{IrO}_3$ bei Temperaturen unterhalb $T_N \approx 15 \text{ K}$ wird die Realisierung einer reinen Kitaev-Quantenspinflüssigkeit bereits ausgeschlossen [5, 11, 35, 127, 128, 130, 136]. Gupta *et al.* [137] fanden jedoch Anzeichen für starke Kitaev-Austauschwechselwirkungen für Na_2IrO_3 , die mit $x = 0, 0,05$ und $0,15$ zunehmen und konsistent zu den Beobachtungen von Alpichshev *et al.* [7] sind. T_N sinkt mit zunehmendem Dotierungsgrad $0 < x \leq 0,25$ systematisch [130], wobei jedoch das antiferromagnetische Muster von einer Zickzack-Ordnung auf eine unverhältnismäßige gegenläufige Rotation zwischen den beiden Endpunkten $x = 0$ und $x = 1$ wechselt [128, 136, 138]. Der Dotierungsgrad x , bei dem dieser Wechsel stattfindet ist noch Objekt aktueller experimenteller Studien, und ein quantenkritischer Punkt kann nicht ausgeschlossen werden⁴. Die c -Achse in $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ ist im Vergleich zu Na_2IrO_3 verringert, weshalb durch den chemischen Druck symmetrischere Oktaeder erwartet werden, die die Kitaev-Austauschwechselwirkungen erhöhen sollten [5]. Die kürzeren Ir–Ir-Abstände [127] lassen durch einen Anstieg des direkten Hoppings hingegen niedrigere Kitaev-Wechselwirkungen erwarten.

⁴Private Mitteilung AG Gegenwart.

Kapitel 6

Auswirkung des chemischen und externen Drucks auf die optischen und strukturellen Eigenschaften der A_2MO_3 -Verbindungen ($A=Li,Na$ und $M=Ir,Rh$)

Die Auswirkungen des chemischen Druckes durch partielle Substitution auf die optischen Eigenschaften und des externen Druckes auf die Kristallstruktur und die optischen Eigenschaften von Na_2IrO_3 , $\alpha-Li_2IrO_3$ und Li_2RhO_3 werden in diesem Kapitel vorgestellt. Die Ergebnisse sind bereits teilweise veröffentlicht [123, 132] und zwei weitere Veröffentlichungen über die Auswirkungen von externem Druck auf die optischen Eigenschaften von $\alpha-Li_2IrO_3$ [139] und auf die Kristallstruktur von Li_2RhO_3 [140] sind in Vorbereitung. Alle hier vorgestellten Messungen fanden bei Raumtemperatur statt.

6.1 Gegensätzliche optische Auswirkungen externen Drucks, chemischen Drucks und vollständiger Substitution in $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{IrO}_3$ im Vergleich mit den strukturellen Änderungen

Dieser Abschnitt befasst sich mit dem Effekt der isoelektronischen Substitution der Na-Atome durch kleinere Li-Atome (chemischer Druck) in $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{IrO}_3$ mit $0 < x \leq 0,25$ und $x = 1$ und des externen Drucks auf die optischen und strukturellen Eigenschaften von Na_2IrO_3 .

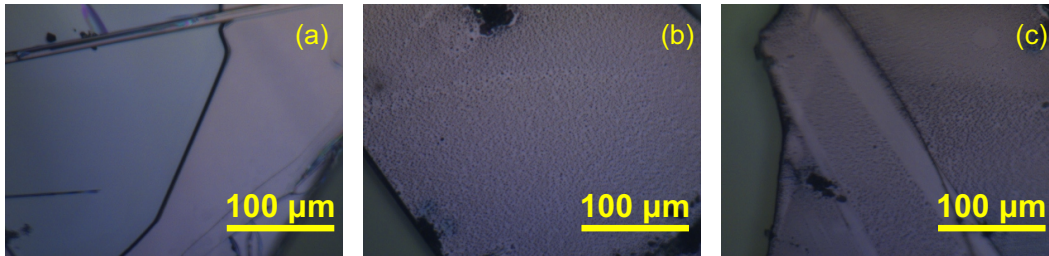


Abbildung 6.1: (a) Na_2IrO_3 Probe direkt nach Probenherstellung und in Ar-Atmosphäre und Vakuum-Exsikkator gelagert. (b) Probe, die mehr als 24 h an Laborluft gelagert wurde. (c) Teilweise gespaltene Probe, bei der die zersetzte Oberfläche teilweise entfernt wurde.

Die Proben sind sensitiv gegenüber Luft. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von CO_2 und H_2O zersetzt sich Na_2IrO_3 nach Referenz [141] zu $\text{NaIr}^{3+}\text{O}(\text{OH})_2$ und $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder zusammen mit Sauerstoff zu $\text{NaIr}^{5+}\text{O}_2$ und $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dabei verändert sich die Oxidationsstufe des Ir, was einen Einfluss auf die Ir d-d-Übergänge hat. Der magnetische Übergang bei 15 K fehlt bei den zersetzten Proben ebenfalls [141]. Diese Untersuchungen wurden an polykristallinen Proben durchgeführt. Eigene Untersuchungen legen nahe, dass diese Zersetzung bei den einkristallinen Proben nur oberflächlich vonstatten geht. In Abbildung 6.1(a) ist eine mikroskopische Aufnahme einer Na_2IrO_3 -Probe, die nach der Probenherstellung durch die Kristallzüchter lediglich unter Ar-Atmosphäre in einer Handschuhbox und in einem Vakuum-Exsikkator gelagert wurde. Diese zeigt eine große flache Ebene und eine Stufe zu einer weiteren flachen Ebene. Die Oberfläche einer Probe in Abbildung 6.1(b), die mehr als 24 Stunden an Luft gelagert wurde, zeigt deutliche Anzei-

chen einer Zersetzung in Form von Oberflächenrauigkeit und schwarzen Punkten. Da Na_2IrO_3 lediglich schwache Na–O-Bindungen entlang der c -Achse besitzt, lassen sich die Kristalle relativ einfach spalten. In Abbildung 6.1(c) ist eine vorher zersetzte Probe nach einem unvollständigen Spaltvorgang gezeigt. Da der Klebestreifen nicht gut mit der Probe verbunden war, wurde nur ein Teil der Fläche gespalten. Dieser Teil in Form von zwei diagonalen Streifen zeigt wieder eine flache Struktur, während die Oberfläche des übrigen Kristalles noch rau ist. Diese Beobachtung legt nahe, dass lediglich die Oberfläche der Proben durch CO_2 und H_2O zersetzt wird, und diese dabei eine Schutzschicht gegen weitere Zersetzung bilden. Diese Beobachtungen decken sich mit den Beobachtungen der AG Gegenwart¹. Deshalb können durch Spalten wieder zersetzungsfreie Flächen gewonnen werden, die allerdings unterschiedlich terminiert sein können [133].

6.1.1 Die Kristallstruktur von Na_2IrO_3 unter externem Druck

Wie in Unterabschnitt 5.1.3 erwähnt, können die realen Kristalle Stapelfehler und Zwillingsbildung aufweisen, die beide bei starker Ausprägung einen Einfluss auf die unter Druck zu erwartenden Effekte haben können. Deshalb ist in Abbildung 6.2 eine Abbildung des reziproken Raumes der $(0kl)$ -Ebene aufgetragen.

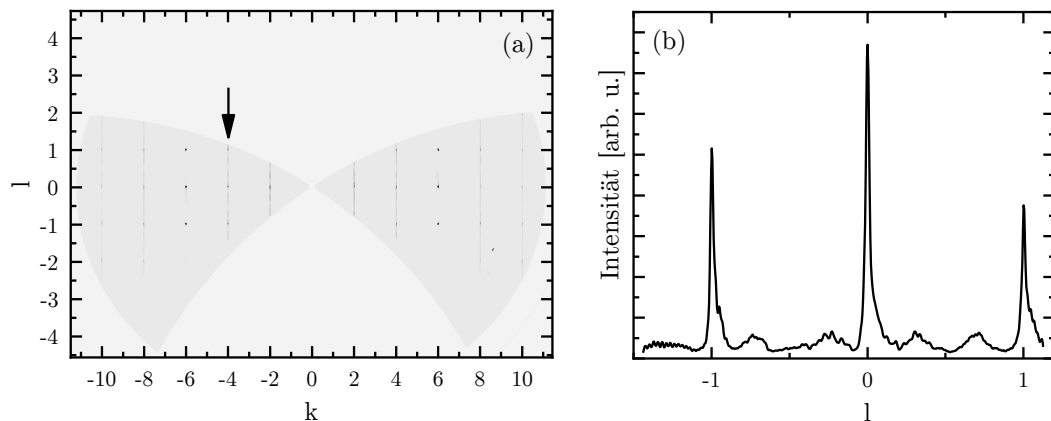


Abbildung 6.2: (a) Abbildung des reziproken Raumes für Na_2IrO_3 für die $(0kl)$ -Ebene. (b) Schnitt entlang des durch den Pfeil markierten Weges.

Entlang der l -Richtung ist bei $k = \pm 2, \pm 4$ diffuse Streuung erkennbar, das heißt

¹Private Mitteilung AG Gegenwart.

die für die XRD-Messungen verwendete Probe besitzt zu erwartende Stapelfehler. Weiterhin lassen sich aber auch schwache Peaks an Stellen erkennen, an denen durch die Stapelfehler nur diffuse Streuung auftreten sollte. Ein Schnitt entlang des eingezeichneten Pfeiles in Abbildung 6.2(a) zeigt schwache Peaks bei $l = \pm\frac{1}{3}, \pm\frac{1}{3}$. Diese Peaks lassen sich auf einen Typ C Zwilling zurückführen, dessen Volumen allerdings klein gegenüber der Probe ist. Peaks, die einem Typ A Zwilling zuzuordnen sind, lassen sich nicht erkennen. In den anderen Ebenen lassen sich keine diffuse Streuung und keine Peaks an nicht zu erwartenden Stellen feststellen. Somit besitzt die Probe einen kleinen Typ C Zwilling und Stapelfehler, die jedoch beide die Ergebnisse nicht signifikant beeinflussen sollten.

Die Druckabhängigkeit der Gitterparameter im Bereich bis 25,3 GPa ist in Abbildung 6.3(a)+(b) dargestellt. Alle Veränderungen in diesem Bereich sind monoton und es lassen sich keine Anomalien feststellen, die auf einen strukturellen Phasenübergang hindeuten. Anstatt des Gitterparameters b ist der Parameter $b' := b/\sqrt{3}$ eingezeichnet, da sich durch den Vergleich von b' und a nach Referenz [130] Rückschlüsse auf die Verzerrung des Ir–Ir-Netzwerkes schließen lassen (vgl. Abschnitt 5.1). Diese beiden Parameter verhalten sich nahezu identisch unter Druck, so dass auch unter hohem Druck von einem unverzerrten Ir-Sechseck ausgegangen werden kann. Dies ließe sich genauer durch eine Verfeinerung der atomaren Parameter der Struktur unter Druck feststellen. Allerdings lassen sich durch eine unzureichende Absorptionskorrektur, im Zusammenspiel mit der starken Absorption von Ir gegenüber Na und O, nur die Ir-Positionen durch die Strukturverfeinerung bestimmen. Diese zeigen im gemessenen Druckbereich keine Änderungen außerhalb der Fehlertoleranz. Somit wird eine kontinuierliche Verringerung der Ir–Ir-Abstände durch die monotone Verringerung der Gitterparameter a und b beobachtet. Extrapoliert man die Gitterparameter zu höheren Drücken, so findet man, dass bei rund 29 GPa, bis auf einen kleinen Unterschied im Winkel β , die Gitterparameter des α -Li₂IrO₃ bei Umgebungsdruck erreicht werden (offene Symbole in Abbildung 6.3, vgl. Tabelle 5.1, Seite 54). Was dies für die optischen Eigenschaften des α -Li₂IrO₃ bedeutet, wird in Abschnitt 6.2 diskutiert.

Während a und b in etwa die gleiche relative Druckabhängigkeit besitzen, ist die Verringerung des Gitterparameters c deutlich stärker ausgeprägt. Das bedeutet, dass die Struktur entlang der c -Richtung deutlich stärker komprimierbar ist. Betrachtet man die geschichtete Struktur in Abbildung 5.1 so findet man Na–O-Bindungen,

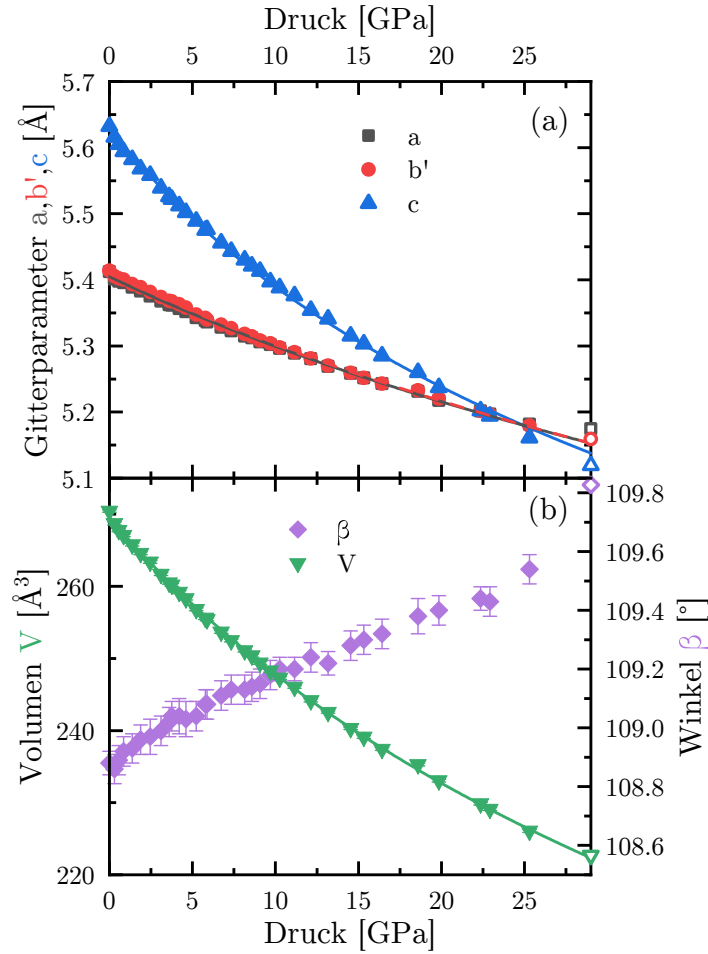


Abbildung 6.3: Druckabhängigkeit (a) der Gitterparameter a , $b' := b/\sqrt{3}$ und c (b) des Volumens V der Einheitszelle und des monoklinen Winkels β für Na_2IrO_3 . Die durchgezogenen Linien sind die im Text erläuterten Fits mit der Zustandsgleichung nach Murnaghan (Gleichung 4.15 und 4.16). Die offenen Symbole stellen die Gitterparameter von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ bei Umgebungsdruck dar und sind bei $P=29$ GPa eingezeichnet.

die für die Kompressibilität entlang c verantwortlich sind, während man in der ab -Ebene Ir–O-Bindungen und die Ir–Ir-Wabenstruktur findet. Diese Wabenstruktur stabilisiert die ab -Ebene, wohingegen die Na–O-Bindungen leichter komprimierbar sind². Um die anisotrope Kompressibilität genauer zu untersuchen wurde das Volumen der Einheitszelle mit der in Gleichung (4.15) gegebenen Zustandsgleichung nach Murnaghan angepasst [121]. Um den Beitrag des Gitterparameter r ($r = a, b, c$)

²In der Hierarchie der berechneten Phononmoden findet man weichere experimentell schwerer nachweisbare Na–O-Moden gefolgt von härteren Ir–O-Moden [132].

zur Kompressibilität des Volumens zu erhalten, wurden diese mit Gleichung (4.16) angepasst [122]. Die Anpassungen wurden mit der EosFit7-GUI Software durchgeführt [118, 142]. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu den beiden später diskutierten Verbindungen zu erhalten wurde $K'_0 = 4$ gesetzt, und damit eine dreidimensional isotrope Kompressibilität angenommen³. Der Fit mit dem Murnaghan-EoS liefert ein Kompressionsmodul von 101(1) GPa für das Volumen. Die linearen Module entlang a und b sind mit $M_{0,a} = 450(4)$ GPa und $M_{0,b} = 439(3)$ GPa sehr ähnlich, wobei der Beitrag der c -Richtung mit $M_{0,c} = 174,4(19)$ GPa eine zwei- bis dreimal so hohe Kompressibilität entlang der c -Richtung liefert. Im Vergleich dazu wurden für Iridate mit Pyrochlorstruktur wie $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ und ähnlichen Verbindungen wie $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ Kompressionsmodule K_0 im Bereich von 166-285 GPa und K'_0 im Bereich von 3,8-28 berichtet [143–146]. Für Sr_2IrO_4 , ein Iridat mit Perowskitstruktur, wurde $K_0 = 174(5)$ GPa und $K'_0 = 4,0(7)$ gefunden [147], während für $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ und $\gamma\text{-Li}_2\text{IrO}_3$, die eine Hyperhonigwabenstruktur beziehungsweise gestreifte Honigwabenstruktur besitzen, Kompressionsmodule von etwa 100 GPa beziehungsweise 130 GPa berichtet wurden [148, 149]. Gegenüber all diesen Materialien, die ebenfalls MO_6 Oktaeder besitzen, ist Na_2IrO_3 stärker komprimierbar. Dies kann dem eher zweidimensionalen, geschichteten Charakter von Na_2IrO_3 zugeschrieben werden, der durch die viel stärkere Kompressibilität entlang der c -Richtung bestätigt wird. Darum bietet sich ein Vergleich mit typischen Schichtkristallen wie Bi_2Te_3 , GaS, GaSe, InSe ($K_0 = 22 - 38$ GPa [150–153]) oder Graphit ($K_0 = 33,8 - 39$ GPa [122, 124, 154]) an, deren Volumina jedoch allesamt stärker komprimierbar sind. Bei GaS, GaSe und InSe wurden lineare Module M_0 von etwa 39-46 GPa entlang der c -Richtung und 192-303 GPa in der ab -Ebene ermittelt [153], womit die anisotrope Kompressibilität höher als bei Na_2IrO_3 ist. Betrachtet man Graphit, so findet man lineare Module von etwa 1000-1500 GPa in der Ebene, jedoch nur etwa 37(2) GPa entlang der c -Richtung [124, 154]. Somit besitzt Na_2IrO_3 einen nicht zu vernachlässigenden zweidimensional geschichteten Charakter, der allerdings im Vergleich zu typischen van-der-Waals gebundenen Schichtkristallen gering ausfällt. Dies ist auch durchaus zu erwarten, da bei Na_2IrO_3 zwar weiche, allerdings kovalente Na–O-Bindungen entlang der c -Richtung auftreten.

³Fits mit unterschiedlichen EoS-Modellen lieferten dabei Werte zwischen 4,0 und 5,3 für das Volumen und damit nahezu isotropes Verhalten.

6.1.2 Die optische Eigenschaften von Na_2IrO_3 bei Umgebungsdruck

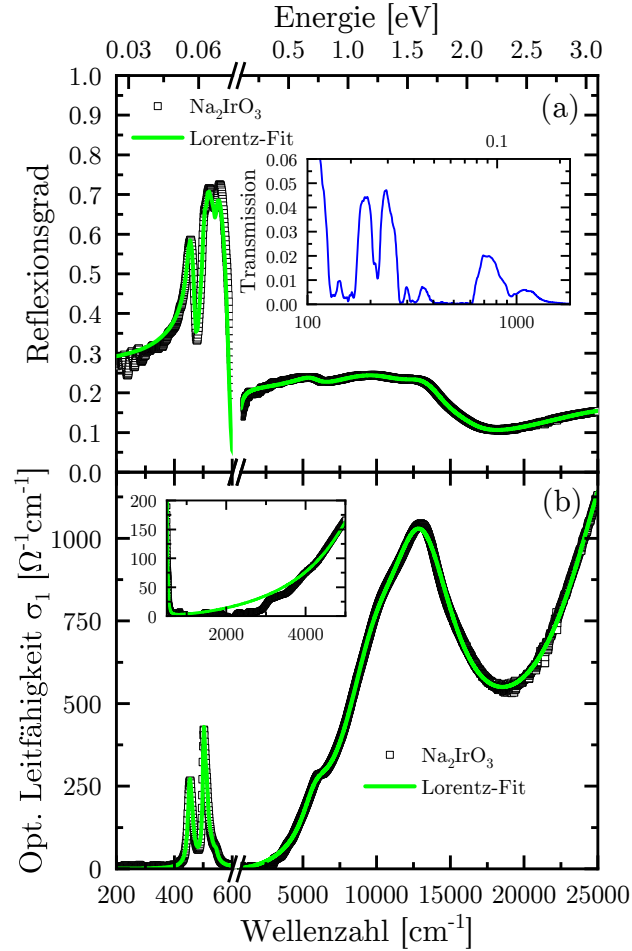


Abbildung 6.4: (a) Reflexion einer dicken freistehenden Na_2IrO_3 -Probe. Die grüne Linie zeigt den Fit mit dem Lorentz-Modell. Der Inset zeigt die Transmission der gleichen Probe. (b) Berechnete optische Leitfähigkeit der Probe und der Fit mit dem Lorentz-Modell. Die Beiträge der t_{2g} -Übergänge und der Übergänge mit höherer Energie sind blau beziehungsweise gestrichelt dargestellt.

Die optische Leitfähigkeit, die an den Na_2IrO_3 Proben durch Reflexionsmessungen bestimmt wurden, unterscheidet sich von der optischen Leitfähigkeit, die in den untereinander inkonsistenten Referenzen [12, 13] veröffentlicht wurde. Der mögliche Ursprung dieses Unterschiedes wird in Abschnitt 5.2 diskutiert. Um Konsistenz mit dem Verhalten unter chemischem und externem Druck zu erreichen wird die optische Leitfähigkeit, die durch die Reflexionsmessungen an Na_2IrO_3 bei Umge-

bungsdruck und Raumtemperatur mittels Kramers-Kronig-Relation berechnet wurde, neu interpretiert. Die Reflexion und die optische Leitfähigkeit sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Die Daten wurden mit dem Drude-Lorentz-Modell angepasst.

Phononmoden bei Umgebungsdruck

Im Bereich von $200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ findet man diverse der erwarteten 18 Phononenmoden [132], wobei lediglich die starken Ir–O-Moden und die O-Mode deutlich in den Reflexionsmessungen erkennbar sind und damit signifikantes spektrales Gewicht zur optischen Leitfähigkeit beitragen. Die schwächeren Na–O- und Na-Moden lassen sich jedoch durch Transmissionsmessungen im Inset in Abbildung 6.4(a) nachweisen. Der Absorptionspeak bei $\approx 1000\text{ cm}^{-1}$ ist dabei auf gleichzeitige Anregung mehrerer Phononen zurückzuführen.

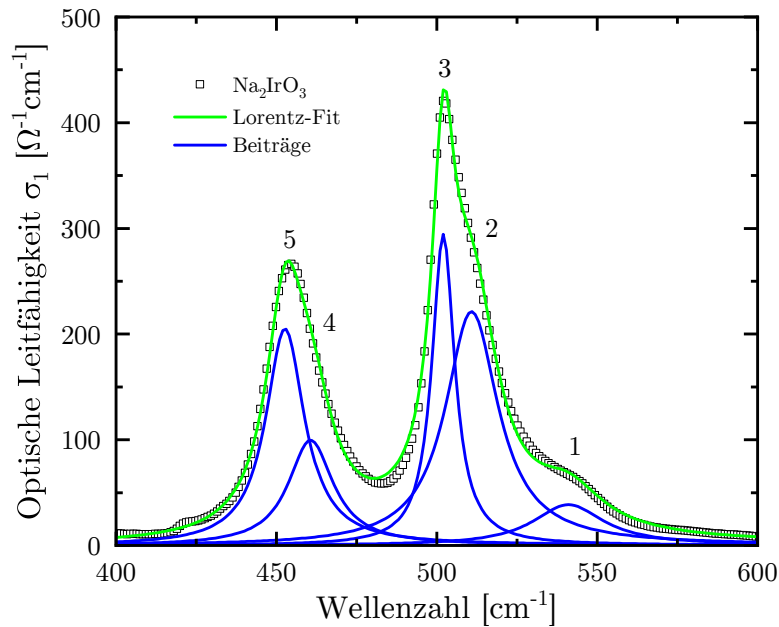


Abbildung 6.5: Optische Leitfähigkeit im Bereich der Phononmoden. Die grüne durchgezogene Linie zeigt den Fit mit dem Lorentz-Modell, während die blauen Kurven die angepassten Beiträge der Moden 1-5 darstellen.

Der Fit der optischen Leitfähigkeit liefert fünf Phononmoden 1-5, deren Beiträge in Abbildung 6.5 definiert werden. Dabei sind die Moden 2 und 3 ebenso wie die Moden 4 und 5 nahezu entartet. Ein Vergleich mit den theoretischen Berechnungen [132] lässt eine weitere Mode im Frequenzbereich $450\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ erwarten, die durch das Experiment allerdings nicht aufgelöst werden kann. Die Position der

Tabelle 6.1: Experimentelle und theoretische Position [132] der Phononmoden von Na_2IrO_3 .

Mode	exp. Position [cm^{-1}]	Atome	theor. Position [132] [cm^{-1}]	Mode
1	542	O	544	<i>c1</i>
2	511	Ir–O	503	<i>c2</i>
3	502	Ir–O	502	<i>c3</i>
		Ir–O	497	<i>c4</i>
4	460	Ir–O	454	<i>c5</i>
5	452	Ir–O	453	<i>c6</i>
		Na–O	425	<i>c7</i>
		Na–O	413	<i>c8</i>
		Na–O	379	<i>c9</i>
		Na	288	<i>c10</i>
		Na	269	<i>c11</i>
		Na	267	<i>c12</i>

Moden und ein Vergleich mit der theoretisch erwarteten Position findet sich in Tabelle 6.1. Aus diesem Vergleich folgt auch die Zuordnung von Mode 1 zu einer rein sauerstoffbasierten Mode, während die Anregung der Moden 2-5 eine Verschiebung von Ir und O bewirkt.

Absorptionskante bei Umgebungsdruck

Für Wellenzahlen größer 600 cm^{-1} (also oberhalb des Bereiches der Phononmoden) steigt die optische Leitfähigkeit in Abbildung 6.4 für $\nu > 2750 \text{ cm}^{-1}$ deutlich an. Dieser Anstieg ist dem Einsetzen der Ir t_{2g} -Anregungen zuzuschreiben. Daraus folgt, dass die gemessene Na_2IrO_3 -Probe eine Energielücke von $2750(50) \text{ cm}^{-1}$ ($340(6) \text{ meV}$) besitzt, was in perfekter Übereinstimmung mit der Energielücke von 340 meV von Referenz [12] steht.

Üblicherweise lässt sich die Energielücke ebenfalls durch Messung der Transmission und der daraus berechneten Absorption ($A = -\log_{10} T$) bestimmen. Die Absorption einer dünnen Probe in Abbildung 6.6 findet sich oberhalb der Absorption durch die Phononen zunächst ein nahezu linearer Anstieg der Absorption von $800\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ und dann ein weiterer stärkerer Anstieg oberhalb von 3000 cm^{-1} . Während letzterer auf den Beginn der d–d-Anregungen zurückzuführen ist, befin-

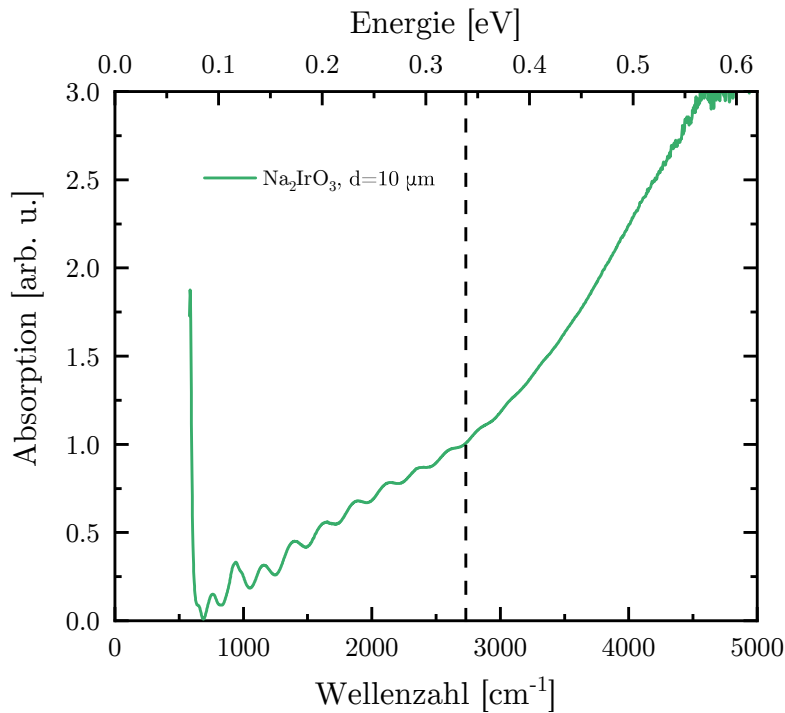


Abbildung 6.6: Absorption im Bereich der erwarteten Energielücke einer dünnen Na₂IrO₃-Probe. Die gestrichelte Linie signalisiert den erwarteten Beginn der Absorption bei 340 meV.

det sich ersterer unterhalb der Energielücke. Eine solche intrinsische Absorption innerhalb der Energielücke kann verschiedene Ursachen haben und wird für verschiedene antiferromagnetische Mott-Isolatoren beobachtet [155]. Sie wird üblicherweise nicht für einen Bandisolator mit direkter Bandlücke erwartet. Sie wird ebenfalls für den Mott-Isolator Sr₃Ir₂O₇ bei Raumtemperatur beobachtet und dort als indirekte Bandlücke identifiziert [156]. Die fehlende Temperaturabhängigkeit der optischen Leitfähigkeit in diesem Energiebereich [12] widerspricht allerdings einer indirekten Bandlücke im Fall von Na₂IrO₃. Die Auswirkung dieser zusätzlichen Absorption ist, dass eine genaue Bestimmung der Energielücke durch optische Absorptionsmessungen für Na₂IrO₃ nicht möglich ist. Näherungsweise könnte sich die Energielücke möglicherweise am Schnittpunkt der beiden Steigungen bestimmen lassen.

d-d-Anregungen bei Umgebungsdruck

Drei ausgeprägte Beiträge **A**, **B** und **C** und eine kleine Schulter **D** sind in der optischen Leitfähigkeit von Na_2IrO_3 in Abbildung 6.7 zu erkennen und in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Beitrag **A** befindet sich bei $\approx 5870 \text{ cm}^{-1}$ (0,73 eV), Beitrag **B** bei $\approx 9980 \text{ cm}^{-1}$ (1,24 eV) und Beitrag **C** bei $\approx 13150 \text{ cm}^{-1}$ (1,63 eV) und die Schulter **D** ist bei $\approx 15900 \text{ cm}^{-1}$ (1,97 eV) erkennbar. Um die nachfolgende Diskussion zu erleichtern werden in Analogie zu [132] nur die drei Hauptbeiträge **A**, **B** und **C** diskutiert. Die Auswirkung des vierten Beitrages **D** auf das spektrale Gewicht der Beiträge **A**, **B** und **C** lässt sich in Abbildung 6.7 erkennen. Während dadurch der Beitrag **A** nicht signifikant beeinflusst wird, wird der Beitrag **B** bei $\approx 800 \text{ cm}^{-1}$ (0,08 eV) höherer Position gefunden. Weiterhin wird spektrales Gewicht vom Beitrag **C** auf Beitrag **B** und **D** übertragen. Für die grundlegenden Beobachtungen auch der späteren Messungen von Na_2IrO_3 unter chemischem und externem Druck hat die Anzahl der Beiträge aber keine Auswirkungen.

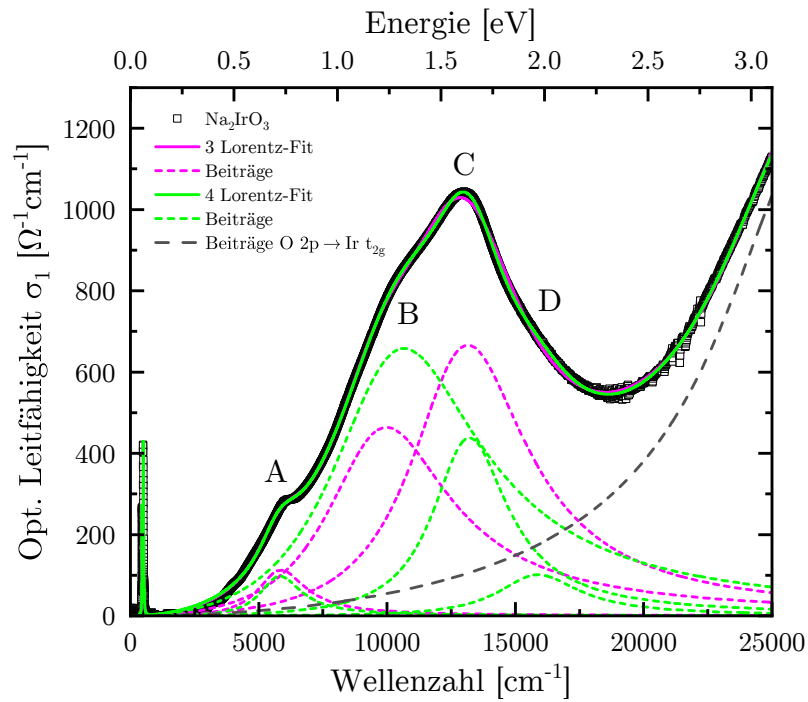


Abbildung 6.7: Darstellung der drei bzw. vier angepassten Beiträge **A**, **B**, **C** und **D** zur optischen Leitfähigkeit im Bereich der t_{2g} -Anregungen in Na_2IrO_3 .

Die Positionen der Hauptbeiträge sind konsistent zu Sohn *et al.* [13]. In dieser Veröffentlichung wird durch Messung der Transmission und theoretische Betrachtung

Tabelle 6.2: Beiträge zu den d–d-Anregungen in Na_2IrO_3 in [eV] im Vergleich zu den Beiträgen von Referenz [13].

[eV]	A'	A	B	C	D
3 Beiträge	–	0,73	1,24	1,63	–
4 Beiträge	–	0,72	1,32	1,63	1,97
Sohn <i>et al.</i> [13]	0,52	0,72	1,32	1,66	1,98

tungen ein fünfter ($\nu_A \approx 4200 \text{ cm}^{-1}$, $E_A = 0,52 \text{ eV}$) Beitrag mit extrem geringem spektralem Gewicht festgestellt. Das relative spektrale Gewicht der Beiträge **A** und **B** ist in den Proben, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden im Vergleich zu Sohn *et al.* [13] deutlich erhöht, wohingegen das gesamte spektrale Gewicht der Ir t_{2g} -Anregungen deutlich verringert ist (vgl. Abbildung 5.2, Seite 58).

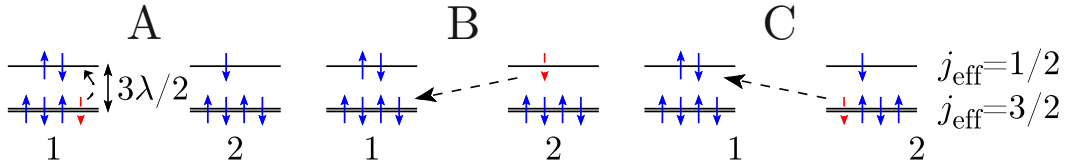


Abbildung 6.8: Skizze der beteiligten Energieniveaus für die drei hauptsächlich relevanten d–d-Anregungen **A**, **B**, **C** in Na_2IrO_3 (Nach [19]). 1 und 2 bezeichnet dabei zwei unterschiedliche benachbarte Übergangsmetallionen.

Die Beiträge im Bereich $2000\text{--}20\,000 \text{ cm}^{-1}$ können alle den Ir d–d-Anregungen zugeschrieben werden, da die Ladungstransferanregungen von O 2p zu den Ir t_{2g} -Zuständen oberhalb von $20\,000 \text{ cm}^{-1}$ lokalisiert sind [12–14, 19]. Nach Kim *et al.* [19] befindet sich Na_2IrO_3 tief im relativistischen Mott-Regime, weshalb diese Beiträge Anregungen zwischen den relativistischen $j_{\text{eff}} = 3/2$ ($j_{3/2}$)- und $j_{\text{eff}} = 1/2$ ($j_{1/2}$)-Zuständen zugeschrieben werden [19, 20, 22]. Dabei tragen zum Peak **C** hauptsächlich *intersite* $j_{3/2} \rightarrow j_{1/2}$ -Anregungen (bzw. allgemeiner Ir $d^5\text{--}d^5 \rightarrow d^6\text{--}d^4$ [9]), zum Peak **B** hauptsächlich *intersite* $j_{1/2} \rightarrow j_{1/2}$ -Anregungen und zum Peak **A** hauptsächlich *on-site* $j_{3/2} \rightarrow j_{1/2}$ -Anregungen bei. Die *on-site*-Anregungen werden aufgrund der optischen Auswahlregeln schwächer erwartet [22]. Neben den hier genannten Beiträgen sind eine Vielzahl an weiteren Übergängen in diesem Bereich möglich [20, 22, 34] und auch durch den nicht vollständig vernachlässigbaren QMO-Charakter [13] sollte diese Zuordnung nur als Näherung verstanden werden.

Die Interpretation von Kim *et al.* [19], dass sich Na_2IrO_3 tief im Mott-Regime

befindet, fand auf Grundlage der optischen Leitfähigkeit von Referenz [13] statt, weshalb sie für die Messungen in dieser Arbeit wiederholt wird. Die Lochdichte $\bar{n}_{a_{1g}}$ des quasimolekularen a_{1g} -Bandes am Γ -Punkt dient dabei als Indikator für den QMO-Charakter des Materials und sollte für den reinen QMO-Zustand exakt eins sein [19].

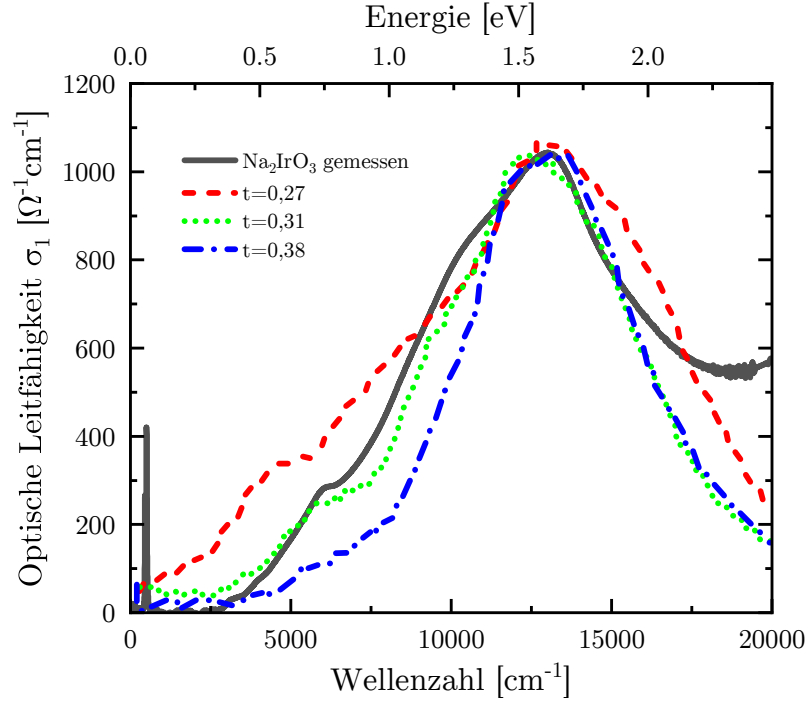


Abbildung 6.9: Vergleich der gemessenen optischen Leitfähigkeit mit den theoretischen Berechnungen von Referenz [19] unter Annahme unterschiedlicher Werte des Hoppingparameters t .

In Abbildung 6.9 sind die von Referenz [19] berechneten optischen Leitfähigkeitsspektren für verschiedene Werte des Hoppingparameters t zwischen zwei benachbarten Ir-Atomen über den Sauerstoff mit der experimentell bestimmten optischen Leitfähigkeit verglichen. Die beste Übereinstimmung wird für $\lambda = 1,6t$ und $U - 3J_H = 2,0t$ mit $t = 0,31$ eV gefunden, was im Vergleich zu dem durch verschiedenen theoretischen Berechnungen erwartetem Wert $t \approx 0,27$ eV leicht erhöht ist [17,38,39]. Setzt man $t = 0,27$ eV, so findet man eine gute Übereinstimmung des Beitrages **C** mit $U - 3J_H = 3,2t$, wobei die Beiträge **A** und **B** dann unterschätzt sind. Analog findet man für $t = 0,38$ eV eine gute Übereinstimmung für **C** mit $U - 3J_H = 0,8t$ wobei die Beiträge **A**, **B** und **D** dann allerdings überschätzt sind. Die beste Übereinstimmung liefert dann eine Lochdichte $\bar{n}_{a_{1g}} \approx 0,35$. Diese Ergebnis-

se legen nahe, dass Na_2IrO_3 näher am QMO-Bandisolator-Limit als die Vorhersage von [19] ist, sich allerdings immer noch im relativistischen Mott-Isolator-Regime befindet. Der exotische Charakter von Na_2IrO_3 wird auch durch die bereits diskutierte ungewöhnliche Absorptionskante bestätigt.

6.1.3 Die optischen Eigenschaften von Na_2IrO_3 unter externem Druck

In diesem Abschnitt wird die Entwicklung der optischen Eigenschaften von Na_2IrO_3 im Bereich der Phononmoden und im Bereich der d–d-Anregungen untersucht. Die in Unterabschnitt 3.4.2 angesprochene Streustrahlung hat im Bereich der Phononmoden nur geringe Auswirkungen

Die Phononmoden unter externem Druck bis 14 GPa

Die Reflexionsspektren im Bereich der Phononmoden sind für ausgewählte Drücke in Abbildung 6.10(a) dargestellt. Diese Spektren wurden mit dem Lorentz-Modell analog zu den freistehenden Proben angepasst, wobei die Probe-Diamant-Grenzfläche berücksichtigt wurde. Die daraus resultierende optische Leitfähigkeit ist in Abbildung 6.10(b) aufgetragen. Im Vergleich zu den freistehenden Messungen taucht eine Mode am hochenergetischen Ende des Spektrums auf, die jedoch aufgrund ihres vernachlässigbaren spektralen Gewichtes im Folgenden nicht berücksichtigt wird. Neben dem monotonen Härten der Moden tritt oberhalb von 8 GPa eine signifikante Dämpfung der Moden auf. Eine Dämpfung der Moden signalisiert üblicherweise zunehmend bewegliche Ladungsträger, die allerdings durch die Reflexionsmessungen nicht gestützt werden. Denn wären Anregungen bei $\omega = 0$ möglich, so würde ein Drude-Term entstehen, der für einen Anstieg der optischen Leitfähigkeit und des Reflexionsgrades bei niedrigen Wellenzahlen sorgen würde. Ein solcher druckinduzierter Anstieg ist in Abbildung 6.10 bis 14 GPa nicht erkennbar. Die Ursache könnte eine leichte Abnahme des $(U-3J_H)/t$ -Wertes sein, die aus der Entwicklung der d–d-Anregungen geschlussfolgert wird oder eine druckinduzierte Verbreiterung der Moden.

In Abbildung 6.11 sind die Positionen der fünf experimentell bestimmten Phononmoden, die aus dem Fit mit dem Lorentz-Modell extrahiert wurden, druckabhängig aufgetragen. Alle fünf Moden härten monoton, wobei die Mode 4 unterhalb

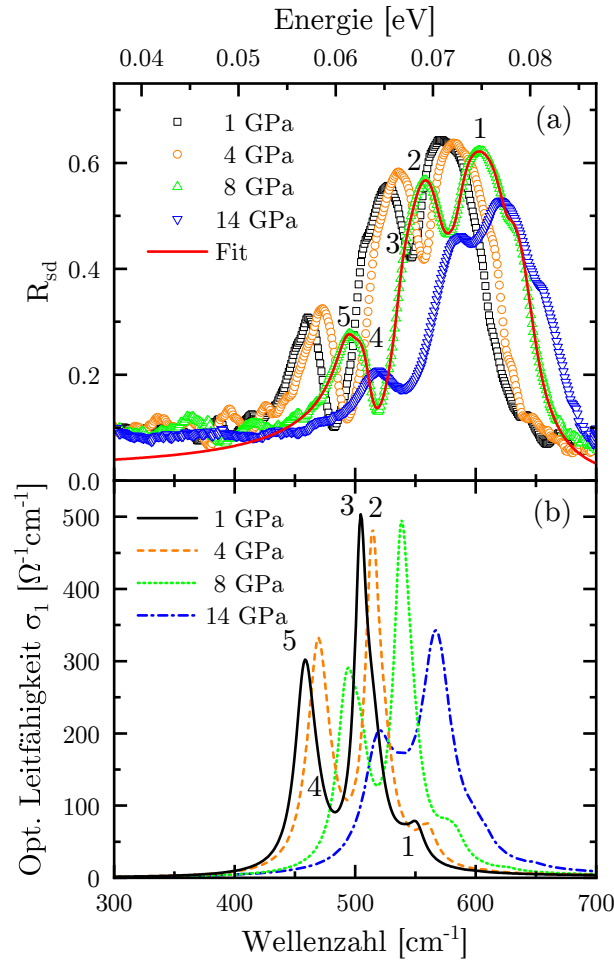


Abbildung 6.10: (a) Reflexionsspektren R_{s-d} der Na_2IrO_3 für ausgewählte Drücke. Die Linie zeigt beispielhaft einen Fit mit dem Lorentz-Modell bei 8 GPa (b) Dazugehörige optische Leitfähigkeit σ_1 . Die Beiträge 1-5 sind bei Umgebungsdruck in Abbildung 6.5 definiert und sind der Übersicht halber in dieser Auftragung nicht erneut eingezeichnet.

von 6 GPa nicht stabil angepasst werden kann, da sie mit der Mode 5 nahezu entartet ist. Interessanterweise zeigen die auf Vibrationen von Ir und O basierten Moden 4 und 5 oberhalb von 6-14 GPa eine unterschiedliche Härtung mit externem Druck (dargestellt durch die gestrichelten Linien), was auf mögliche Verzerrungen der IrO_6 -Oktaeder oberhalb dieses Druckes hindeuten kann. Einen direkten Nachweis dieser Vermutung können Röntgenbeugungsexperimente geben, allerdings konnten die Sauerstoffpositionen in diesen Experimenten nicht verfeinert werden (vgl. Unterabschnitt 6.1.1).

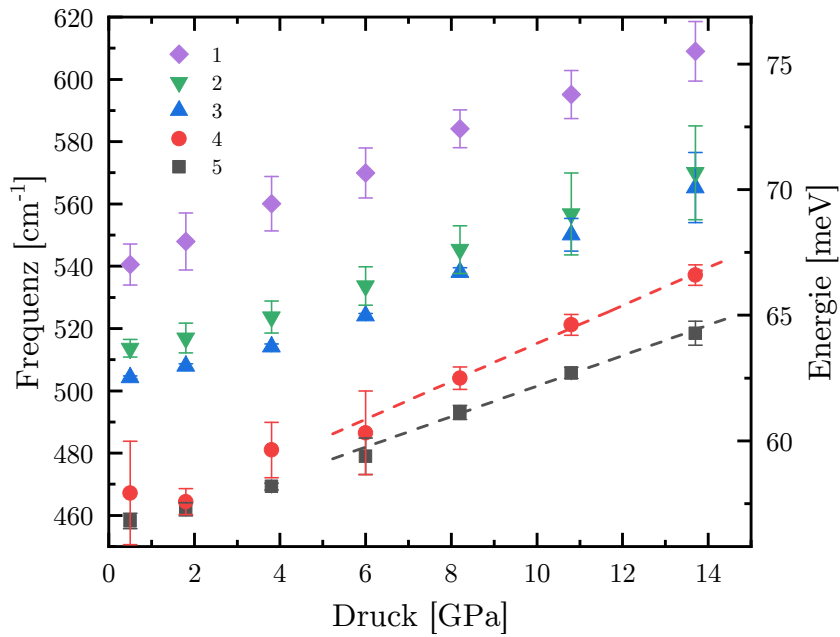


Abbildung 6.11: Entwicklung der experimentell bestimmten Phononmoden von Na_2IrO_3 im Bereich der Ir-O-Moden und der O-Mode unter externem Druck. Die gestrichelten Linien sind Richtlinien für das Auge, um die unterschiedliche Druckabhängigkeit der Moden 4 und 5 zu verdeutlichen.

Die d-d-Anregungen unter externem Druck bis 24 GPa

Die Entwicklung der optischen Leitfähigkeit von Na_2IrO_3 im Bereich der d-d-Anregungen unter externem Druck ist in Abbildung 6.12(a) aufgetragen. Da wie in Unterabschnitt 3.4.2 erläutert die realen Reflexionsgrade durch Streustrahlung verfälscht sind, wurden die Spektren nach Gleichung 3.42 normiert. Die Reflexionsgrade nach der Normierung sind in Abbildung 6.12(b) und die Spektren vor der Normierung im Inset in Abbildung 6.12(b) aufgetragen.

Im Reflexionsgrad ist der zusätzliche Beitrag **D** besonders bei hohen Drücken deutlicher zu erkennen. Bis 8 GPa ist keine signifikante Änderung der optischen Leitfähigkeit erkennbar, während für Drücke oberhalb von 8 GPa ein signifikanter aber geringer Abfall des spektralen Gewichts um die Hauptanregungen auftritt.

Wie in Abbildung 6.13 ersichtlich ist die Position der Beiträge auch unter hohen Drücken stabil und nur eine Tendenz zu niedrigeren Energien für die Beiträge **B**, **C** und **D** ersichtlich. Folgt man der Interpretation nach [19] so wird das $(U - 3J_H)/t$ -Verhältnis für Drücke bis 8 GPa nicht signifikant beeinflusst, während es für höhere Drücke möglicherweise leicht erniedrigt wird. Für einen steigenden QMO-

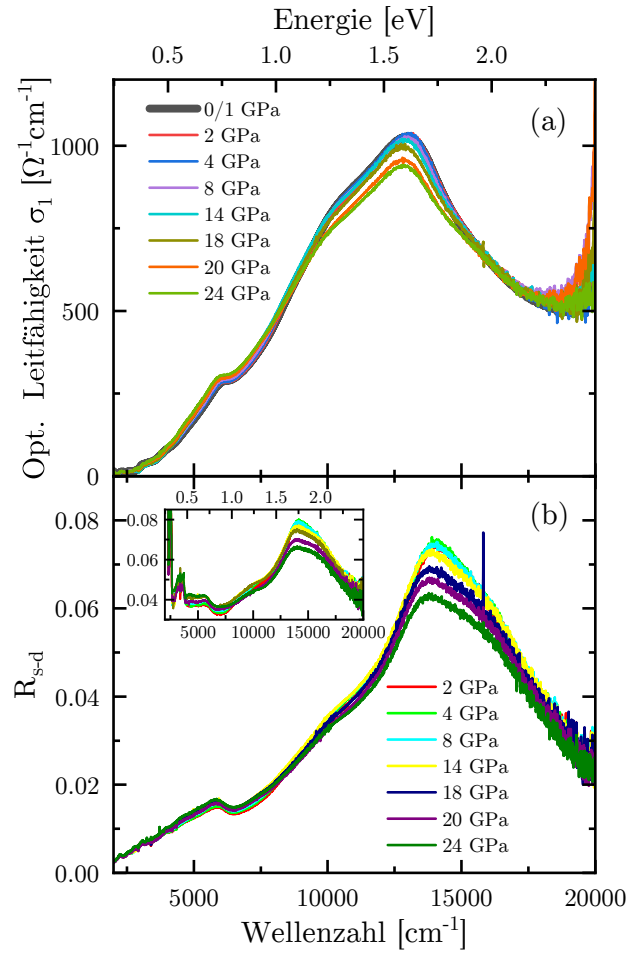


Abbildung 6.12: (a) Entwicklung der optischen Leitfähigkeit im Bereich der d–d-Anregungen von Na_2IrO_3 unter externem Druck bis 24 GPa. (b) Reflexionsgrad R_{s-d} der Probe-Diamant-Grenzfläche von Na_2IrO_3 nach der Normierung wie im Text erläutert. Der Inset zeigt die Reflexionsgrade vor der Normierung.

Charakter sollte das spektrale Gewicht allerdings ansteigen, weshalb Na_2IrO_3 sich nach den optischen Daten unter externem Druck dem QMO-Limit nicht nähert. Die Ursache der geringen Verschiebung kann eine leichte druckinduzierte Verzerrung der IrO_6 -Oktaeder sein, auf die die Druckentwicklung der Phononmoden hindeutet.

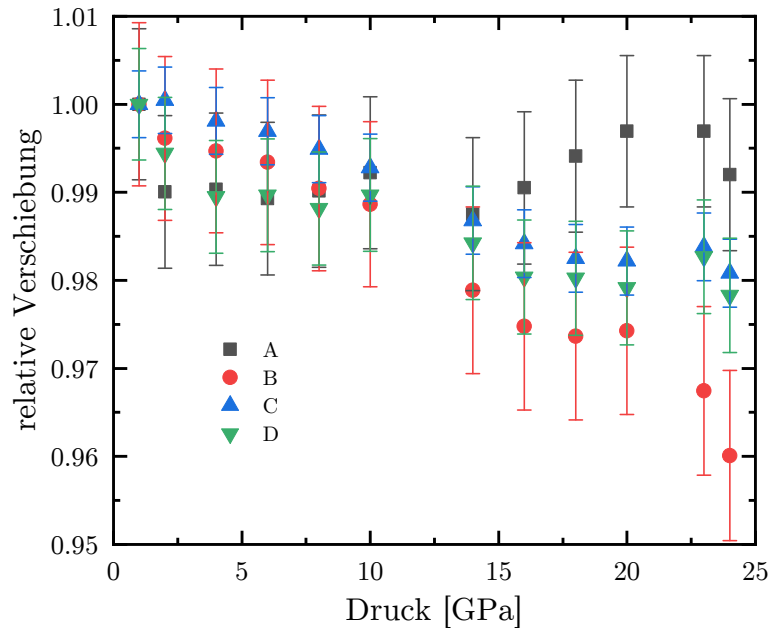


Abbildung 6.13: Entwicklung der Position der vier Beiträge zur optischen Leitfähigkeit im Bereich der Ir t_{2g} -Anregungen.

6.1.4 Optische Eigenschaften von α - Li_2IrO_3 bei Umgebungsdruck

Hinsichtlich der Gitterparameter kann α - Li_2IrO_3 bei Umgebungsdruck näherungsweise als Na_2IrO_3 komprimiert durch einen externen Druck von 29 GPa betrachtet werden, weshalb an dieser Stelle die optische Leitfähigkeit von α - Li_2IrO_3 bei Umgebungsdruck untersucht wird. Die optischen und elektronischen Eigenschaften von α - Li_2IrO_3 sind mangels guter einkristalliner Proben bisher nur an dünnen Filmen [157] und Pulverproben [14] untersucht wurden. Die optische Leitfähigkeit eines Einkristalles wurde mittels Reflexions- und Transmissionsmessungen, die in Abbildung 6.14(a) dargestellt sind, ermittelt. Mittels der Transmission und Reflexion wurde die optische Leitfähigkeit im Energiebereich $82\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ direkt berechnet ($R+T$ -Analyse, siehe Inset in Abbildung 6.14(b)).

Die Kramers-Kronig-Relation benötigt neben einer Extrapolation zu hohen Energien (vgl. Unterabschnitt 3.2.1) ebenfalls eine Extrapolation zu niedrigen Energien. Im Falle eines Isolators nähert sich die Reflexion immer weiter einer Konstante, so dass eine konstante Extrapolation oft ausreichend ist. Die phononischen Anregungen von α - Li_2IrO_3 im Bereich unterhalb von 450 cm^{-1} sind durch Fabry-Perot-

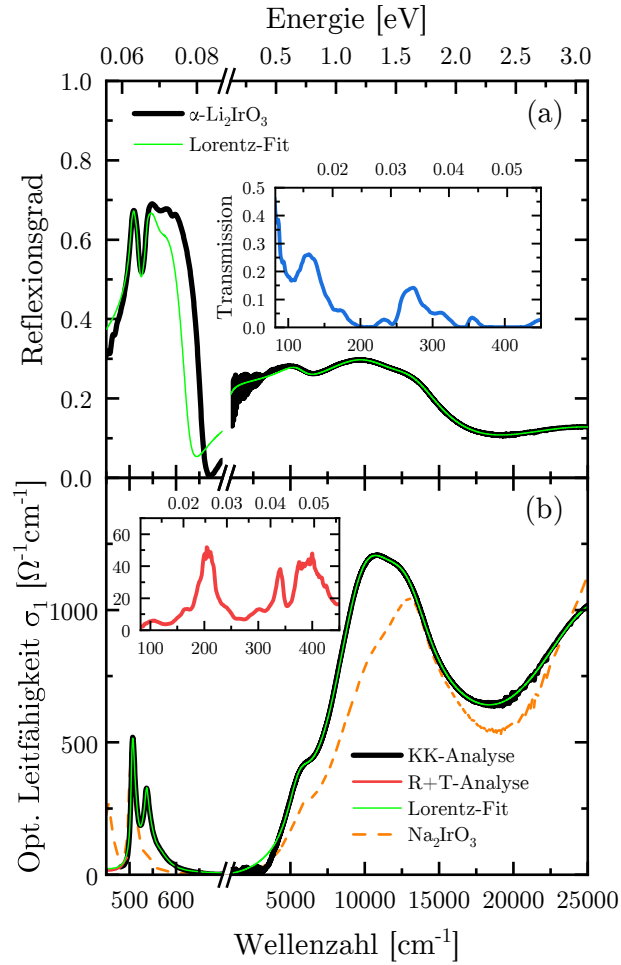


Abbildung 6.14: (a) Reflexion einer partiell transparenten α -Li₂IrO₃. Die grüne Linie zeigt den Fit mit dem Lorentz-Modell. Der Inset zeigt die Transmission bei niedrigen Wellenzahlen. (b) Berechnete optische Leitfähigkeit mittels Kramers-Kronig-Relation und der Fit mit dem Lorentz-Modell. Die vier Beiträge der t_{2g} -Anregungen und der Übergänge mit höherer Energie sind blau beziehungsweise gestrichelt dargestellt. Der Inset zeigt die aus R und T berechnete optische Leitfähigkeit im partiell transparenten Bereich. Zum Vergleich ist die optische Leitfähigkeit von Na₂IrO₃ ebenfalls eingezeichnet.

Oszillationen überlagert, weshalb die gemessene Reflexion verfälscht ist. Die direkt berechnete optische Leitfähigkeit ist bei starker Absorption hauptsächlich abhängig von der Transmission, bei denen die Fabry-Perot-Oszillationen einen viel geringeren Einfluss auf das Spektrum haben. Damit die an der inneren Grenzfläche reflektierte Strahlung sich mit der durchgelassenen Strahlung überlagert, muss sie noch einmal an der gegenüberliegenden inneren Grenzfläche reflektiert werden

und die Probe zweifach passieren. Deshalb verfälscht die Fabry-Perot-Oszillation die direkt berechnete optische Leitfähigkeit hier nicht signifikant. Da die Transmission im Bereich um 200 cm^{-1} und 400 cm^{-1} allerdings nicht messbar ist (die Empfindlichkeit des Detektors reicht für eine so geringe Intensität nicht aus), sind die Moden in diesem Bereich abgeschnitten. Die so berechnete optische Leitfähigkeit wurde nun gleichzeitig mit der Reflexion der höheren Energien (Daten und XRO-Simulation, vgl. Abschnitt 3.2) angepasst, und die daraus berechnete Reflexion unterhalb von 450 cm^{-1} diente als Extrapolation zu niedrigen Energien. Dadurch kann die optische Leitfähigkeit mittels der Kramers-Kronig-Relation auf die übliche Weise berechnet werden. Im Bereich der d-d-Anregungen fällt direkt auf, dass sich die optische Leitfähigkeit von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ signifikant von der optischen Leitfähigkeit von Na_2IrO_3 unterscheidet. Analog zu Na_2IrO_3 werden die Ir t_{2g} -Anregungen unterhalb von $\approx 25\,000\text{ cm}^{-1}$ erwartet und die Ladungstransferanregungen vom O 2p-Orbital zu den Ir t_{2g} -Niveaus und Anregungen von den t_{2g} -Orbitalen zu den e_g -Orbitalen werden bei Wellenzahlen oberhalb von $\approx 25\,000\text{ cm}^{-1}$ erwartet. Unterhalb von $3350(50)\text{ cm}^{-1}$ ist die optische Leitfähigkeit mit Ausnahme der phononischen Anregungen Null, weshalb die optische Leitfähigkeit $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ als einen Isolator mit einer Lücke von $415(6)\text{ meV}$ identifiziert. Diese Energielücke ist, entgegen der geringeren Aktivierungslücke [5,35,135], erstaunlicherweise ein bisschen größer als die Energielücke von Na_2IrO_3 ($340(6)\text{ meV}$, siehe Abschnitt 6.1).

Phononmoden bei Umgebungsdruck

Analog zu Na_2IrO_3 werden 18 infrarotaktive Phononmoden erwartet, deren theoretische Positionen in Referenz [132] gegeben ist. Die experimentell ermittelte optische Leitfähigkeit für den relevanten Bereich ($82\text{-}650\text{ cm}^{-1}$) ist in Abbildung 6.15 zusammen mit den theoretisch erwarteten Phononpositionen und der Fitkurve mit fünf Beiträgen aufgetragen. Zusätzlich sind für die unterschiedlichen Bereiche die Atome mit der stärksten Verschiebung aus der Ruhelage durch die Anregung der Phononmode markiert. Theoretisch wird eine reine sauerstoffbasierte Mode oberhalb von 550 cm^{-1} erwartet. Fünf Moden, die eine signifikante Verschiebung von Sauerstoff, Iridium und Lithium beinhalten, sind im Bereich $480\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ zu finden und sechs weitere Moden, die von einer Verschiebung der Lithium Atome dominiert sind, im Bereich $250\text{-}480\text{ cm}^{-1}$. Im Bereich unterhalb von 250 cm^{-1} werden damit sechs weitere Phononmoden erwartet, die nicht im Detail theoretisch betrach-

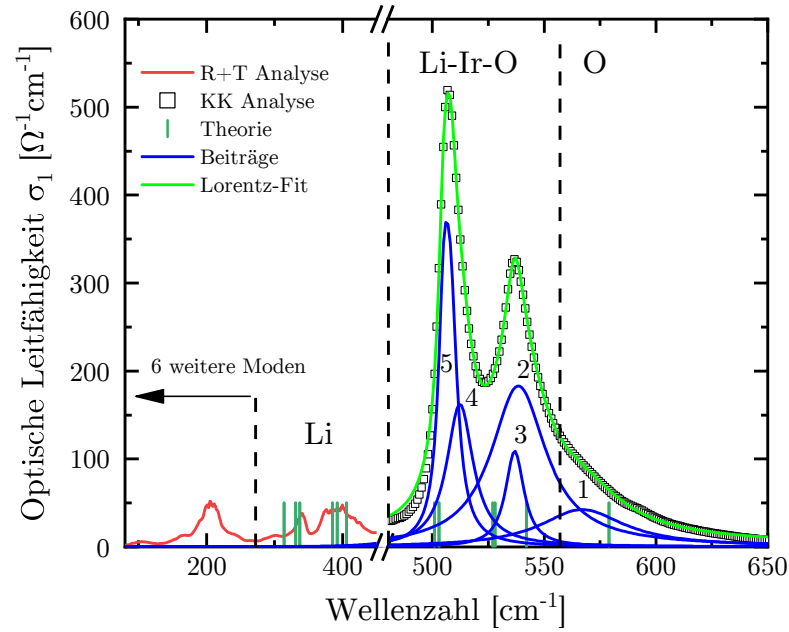


Abbildung 6.15: Optische Leitfähigkeit und Fit mit fünf Lorentz-Oszillatoren im Bereich der Phononmoden, erhalten durch die direkte Berechnung aus Reflexion und Transmission und mit der Kramers-Kronig-Relation. Die dunkelgrünen Balken symbolisieren die theoretisch erwarteten Positionen und die Beschriftung signalisiert die Atome mit der stärksten Verschiebung durch Anregung der Moden [132].

Tabelle 6.3: Vergleich der Position der Phononmoden im Bereich $>250 \text{ cm}^{-1}$ zwischen Experiment und Theorie [132].

Mode	Experiment [cm^{-1}]	Atome	Theorie [cm^{-1}]	Mode
1	566	O	579	c1
2	540	Ir-O-Li	542	c3
3	537	Ir-O-Li	528	c2
		Ir-O-Li	527	c4
4	512	Ir-O-Li	503	c6
5	507	Ir-O-Li	501	c5
6	387	Li	406	c7
		Li	392	c9
		Li	385	c8
		Li	337	c11
		Li	331	c10
		Li	314	c12

tet wurden [132]. Die Moden 4 und 5 und die Moden 2 und 3 sind dabei wie bei Na_2IrO_3 nahezu entartet. Die Moden unterhalb von 450 cm^{-1} sind aufgrund der fehlenden Empfindlichkeit des Detektors abgeschnitten und werden deshalb hier nicht angepasst. Die experimentell angepassten Moden sind zusammen mit der theoretisch erwarteten Position in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

Absorptionskante von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ bei Umgebungsdruck

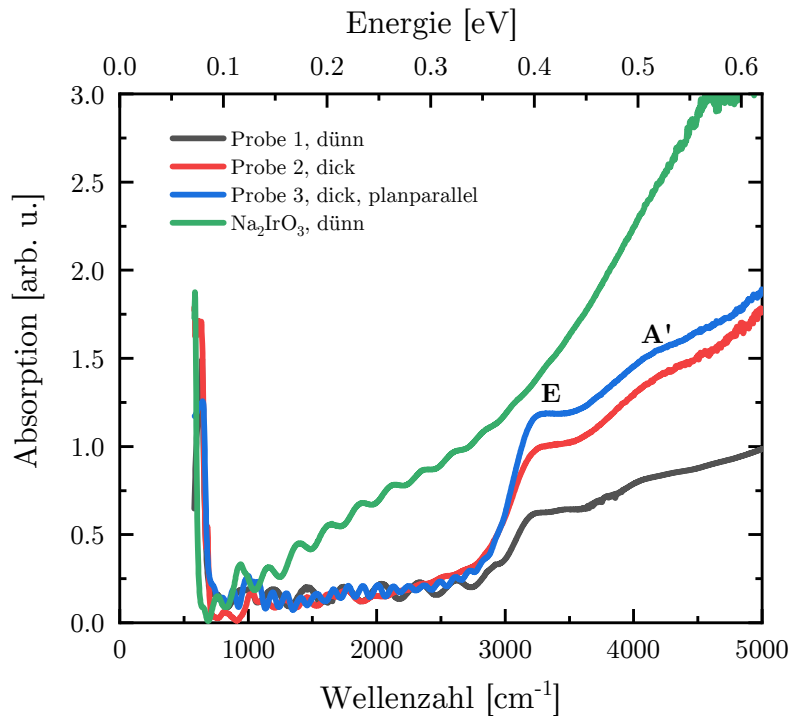


Abbildung 6.16: Absorptionskante verschiedener $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ -Proben. Im Vergleich ist die Absorptionskante von Na_2IrO_3 eingezeichnet.

Die Absorption von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ (Abbildung 6.16) ist oberhalb der phononischen Anregungen ($\nu > 700\text{ cm}^{-1}$) zunächst konstant niedrig (in diesem Bereich tragen nur die Fresnel-Verluste zur Extinktion bei) und es folgt bei $\approx 2500\text{ cm}^{-1}$ ein rapider Anstieg, der in einen Peak **E** bei $3250(50)\text{ cm}^{-1}$ mündet. Oberhalb dieses Peaks steigt die Absorption weiter an und ein breiterer Peak **A'** bei rund 4100 cm^{-1} ist zu erkennen. An der Absorptionskante von Bandisolatoren (Halbleitern) können im Allgemeinen exzitonische Anregungen auftreten. Ordnet man die Anregung **E** einem Exziton mit $n = 1$, so ergibt sich, aus dem Vergleich mit der durch σ_1 bestimmten Bandlücke, eine durchaus realistische Exziton-Bindungsenergie von

$100(5) \text{ cm}^{-1}$ ($12(6) \text{ meV}$), und damit ein Mott-Wannier-Exziton. Exzitonen mit einer Bindungsenergie $< 25 \text{ meV}$ werden allerdings üblicherweise bei Raumtemperatur durch die thermische Verbreiterung nicht aufgelöst. Das Fehlen der signifikanten Absorption in der Energielücke und das Auftauchen einer möglichen exzitonischen Anregung unterstreicht den Bandcharakter von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$, der durch einen erhöhten QMO-Charakter erklärt werden kann⁴. In diesem Bild kann A' dann, durch den Vergleich mit der Bestimmung durch Sohn *et al.* [13] für Na_2IrO_3 , als erste d-d-Anregung betrachtet werden.

d-d-Anregungen von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ bei Umgebungsdruck

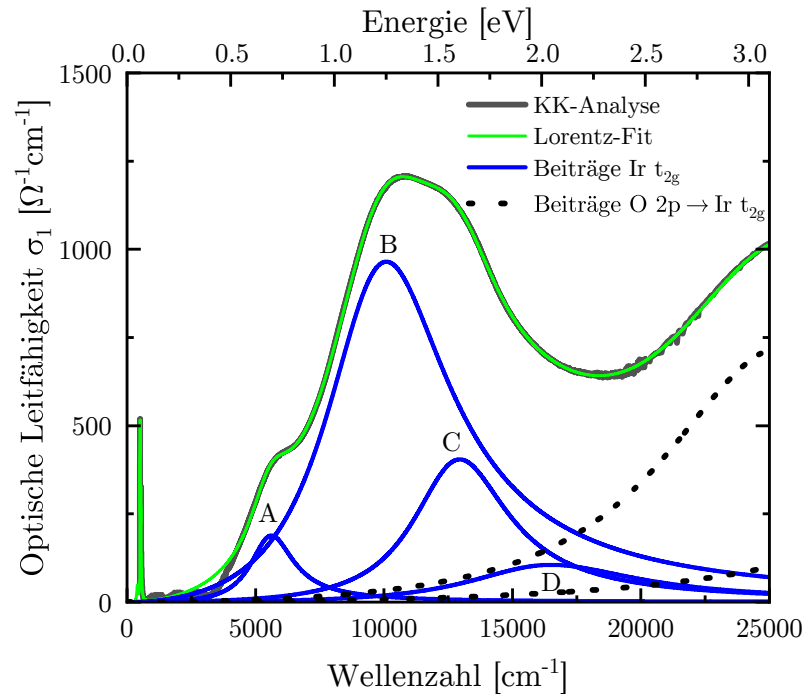


Abbildung 6.17: Optische Leitfähigkeit von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ im Bereich der d-d-Anregungen. Vier Beiträge A, B, C und D wurden verwendet, um die optische Leitfähigkeit in diesem Bereich anzupassen. Die gestrichelten Linien zeigen die Beiträge der Ladungstransferanregungen.

In der optischen Leitfähigkeit in Abbildung 6.17 ist diese Anregung aufgrund ihres extrem geringen spektralen Gewichts nicht zu erkennen. Deshalb wird das Spek-

⁴Clancy *et al.* [158] haben kürzlich an Pulverproben des $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ bei einem externem Druck von nur $0,1 \text{ GPa}$ eine starke Erhöhung des QMO-Charakters gefunden.

trum im Frequenzbereich zwischen $3000\text{-}20\,000\text{ cm}^{-1}$ mit nur vier Beiträgen **A**, **B**, **C** und **D** beschrieben. Diese vier Beiträge liefern einen exzellenten Fit der Daten mit Ausnahme des Bereichs um die Energielücke ($1500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). Hier wird die optische Leitfähigkeit durch die Verwendung des Lorentz-Oszillator-Modells überschätzt⁵. Vergleicht man die Position der Beiträge im Bereich der d–d-Anregungen zwischen $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ und Na_2IrO_3 , so findet man die Anregungen **A**, **B** und **C** bei etwa $300\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ niedrigeren Wellenzahlen. Der Hauptunterschied zu Na_2IrO_3 ist eine deutliche Erhöhung des spektralen Gewichts um den Beitrag **B**. Folgt man der Interpretation von Kim *et al.* [19] so ist die Verschiebung der Beiträge zu niedrigeren Wellenzahlen zusammen mit einer Erhöhung des spektralen Gewichts im Energiebereich der Beiträge **A** und **B** ein deutliches Anzeichen für eine Reduktion des $((U-3J_H)/t\text{-Verhältnisses})$ und damit für eine Erhöhung des QMO-Charakters für $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$. Eine Erhöhung des spektralen Gewichtes zwischen $5500\text{-}12\,000\text{ cm}^{-1}$ wird auch von Li *et al.* [20, 22] theoretisch vorhergesagt. Dies wird dadurch erklärt, dass direkte Metall-zu-Metall-Übergänge im Fall des $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ durch die kürzeren Ir–Ir-Bindungsabstände signifikant sind, was zu einer Erhöhung der spektralen Gewichtes der *intersite* $j_{1/2} \rightarrow j_{1/2}$ -Übergänge um 8800 cm^{-1} und damit zu einer Erhöhung des spektralen Gewichtes des Beitrages **B** führt. Dieser Interpretation widerspricht allerdings die optische Leitfähigkeit von Na_2IrO_3 bei hohem Druck, bei der das spektrale Gewicht des Beitrages **B** kontinuierlich leicht verringert wird. Denn hinsichtlich der Gitterparameter und damit der Ir–Ir-Abstände gleicht $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ dem Na_2IrO_3 unter einem externen Druck von $\approx 29\text{ GPa}$. Durch die Bandlücke von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ und die optische Leitfähigkeit wird im Grundzustand von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ damit ein gegenüber Na_2IrO_3 deutlich erhöhter QMO-Charakter erwartet und die Beiträge von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ lassen sich besser als Übergänge zwischen verschiedenen QMO-Bändern interpretieren (vgl. Sohn *et al.* [13] und Referenzen [17, 18, 158]).

⁵Ein mögliches adäquateres Modell ist hier das Tauc-Lorentz-Modell [159]. Eine weitere Folge dieses nicht ganz adäquaten Modelles ist die nicht exakte Beschreibung der Reflexion auf der höherenergetischen Seite der Phononmoden durch den Fit der optischen Leitfähigkeit. Dies kann allerdings einfach durch die Einführung von $\epsilon_\infty \neq 1$ behoben werden.

6.1.5 Änderungen an den optischen Eigenschaften durch chemischen Druck im Zusammenhang mit den bisherigen Ergebnissen

Im Gegensatz zu externem Druck, der bei Na_2IrO_3 vorrangig die c -Richtung komprimiert, kann chemischer Druck als Druck vorrangig in der ab -Ebene verstanden werden (vgl. Unterabschnitt 5.1.2). In diesem Abschnitt wird nun der Einfluss des chemischen Druckes auf die optischen Eigenschaften von Na_2IrO_3 untersucht. Dazu wurden Reflexionsmessungen im Frequenzbereich $82\text{--}25\,000\text{ cm}^{-1}$ an dicken $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{IrO}_3$ Proben mit einem Dotierungsgrad x von $x = 0,06$, $x = 0,13$ und $x = 0,24$ durchgeführt, die mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relation ausgewertet wurden, um die optische Leitfähigkeit σ_1 zu erhalten (vgl. Abschnitt 3.2). Als Extrapolation zu hohen Energien wurde die mit der XRO-Software simulierte Reflexion bei $\omega > 80\,000\text{ cm}^{-1}$ verwendet, die im Frequenzbereich zwischen Daten und Extrapolation ($25\,000\text{--}80\,000\text{ cm}^{-1}$) mit einer Potenzreihe in $1/\omega^s$ ($s = 0 - 4$) interpoliert wurde. Zu niedrigen Wellenzahlen ($< 82\text{ cm}^{-1}$) wurde die Reflexion einer Konstanten angenähert, da durch die Dicke der Proben keine Fabry-Perot-Oszillationen auftraten und es keine Anzeichen für Anregungen unterhalb dieser Energie gibt.

Phononmoden unter chemischem Druck

Da die Symmetrie auch unter chemischen Druck durch die partielle Substitution von Na durch Li erhalten bleibt, werden aus der Gruppentheorie auch für die partiell dotierten Kristalle 18 infrarotaktive Phononmoden erwartet, von denen sieben die A_u - und elf die B_u -Symmetrie besitzen [132, 160]. Aufgrund ihres geringen spektralen Gewichts und die nahezu Entartung einiger Moden, sind auch hier nicht alle Moden im Experiment aufgelöst. Die folgende Diskussion beschränkt sich daher auf die dominanten Moden im Frequenzbereich zwischen $250\text{--}650\text{ cm}^{-1}$. Die optische Leitfähigkeit in diesem Frequenzbereich ist in Abbildung 6.18(a), und der Lorentz-Fit mit fünf Beiträgen in Abbildung 6.18(b) beispielhaft für $x = 0,13$ aufgetragen. Betrachtet man Abbildung 6.18(a), so fällt auf, dass bereits für eine Dotierung von $x = 0,06$ eine bei Na_2IrO_3 nicht vorhandene Mode bei $\approx 340\text{ cm}^{-1}$ erscheint, die mit zunehmender Dotierung an spektralem Gewicht gewinnt und zu höherer Wellenzahl schiebt. Die Moden oberhalb von 400 cm^{-1} , die untereinander stark überlagert sind, zeigen eine monotone Härtung mit zunehmender Dotierung (siehe Abbildung 6.19),

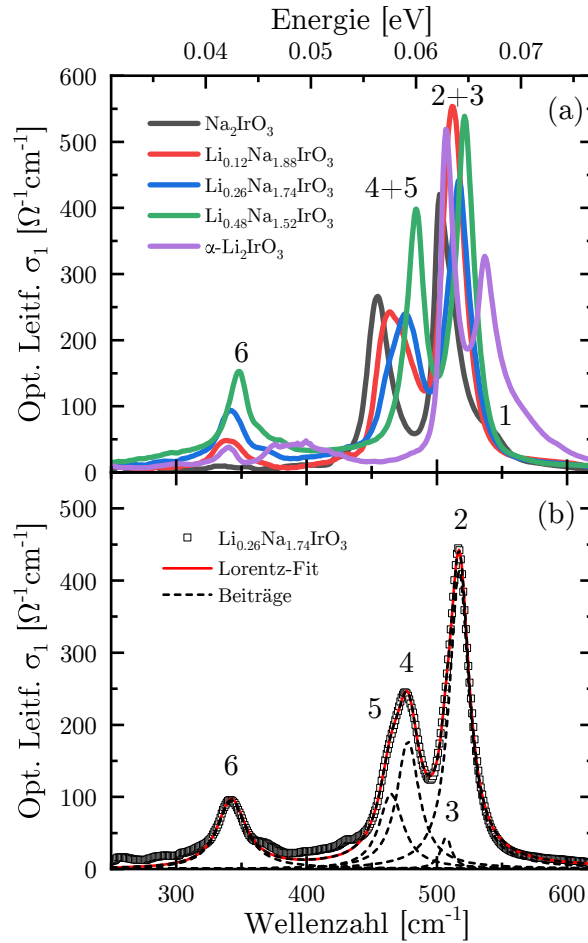


Abbildung 6.18: (a) Optische Leitfähigkeit im Bereich der Phononmoden für verschiedene Dotierungsgrade. (b) Fit der optischen Leitfähigkeit im Bereich der Phononmoden mit dem Lorentz-Modell mit fünf Beiträgen, beispielhaft für $x=0,13$.

wobei Mode 1 in den dotierten Proben nicht nachgewiesen werden kann.

Für Na_2IrO_3 wurde die Mode 1 einer rein sauerstoffbasierten Mode, die Moden 2-5 Vibrationen des Ir-O-Netzwerkes und Moden unterhalb 450 cm^{-1} , (experimentell leichter durch Transmissionsmessungen nachweisbaren) Vibrationen von Na-O und Na zugeordnet. Nach theoretischer Betrachtung bleibt für die partiell dotierten Proben lediglich die Mode 1 rein sauerstoffbasiert, während für die Moden 2-5 ein zum Ir-Beitrag vergleichbarer Beitrag durch Li hinzukommt (siehe Tabelle 6.4) [132]. Moden unterhalb von 450 cm^{-1} , wie die experimentell bestimmte Mode 6 sind für die partiell dotierten Proben von einer Auslenkung der Li-Atome dominiert, was den Anstieg des spektralen Gewichtes dieser Mode mit dem Dotierungsgrad und das Fehlen bei $x=0$ erklärt. Damit hat bereits die partielle Substituti-

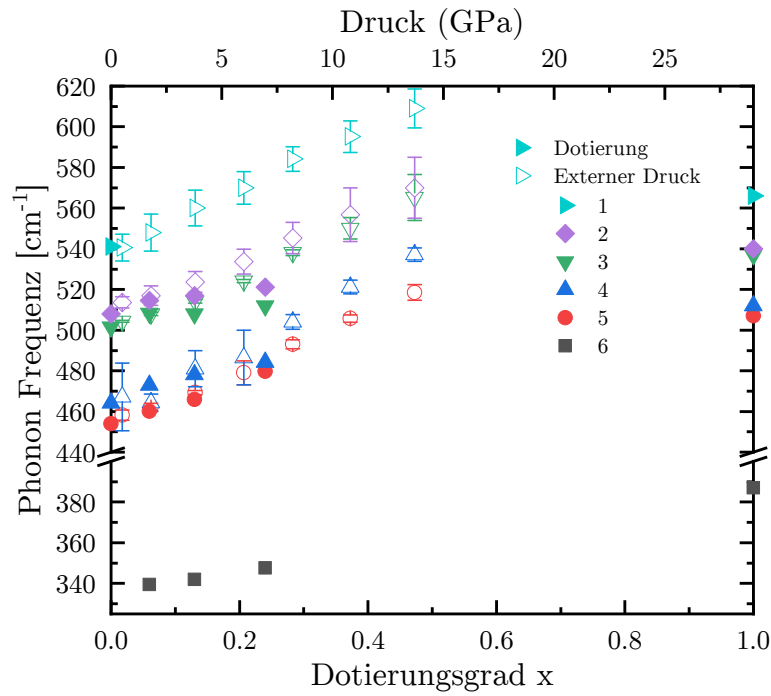


Abbildung 6.19: Vergleich der Härtung der experimentell beobachteten Phononmoden mit zunehmendem Dotierungsgrad und unter externem Druck. Die Skalierung ist so gewählt, dass $x = 1$ einem externen Druck von 29 GPa entspricht, wie es die Gitterparameter vermuten lassen.

on mit $x = 0,06$ eine deutliche Auswirkung auf die gitterdynamischen Eigenschaften von Na_2IrO_3 .

Während die Moden 4 und 5 zumindest bis $x = 0,25$ durch chemischen und externen Druck ähnlich stark härten, bewirkt externer Druck auf die Moden 2 und 3 eine deutlich stärkere Härtung. Allgemein erwartet man, dass der externe und der chemische Druck die Frequenzen der Moden erhöht. Die leichteren substituierten Li-Atome sollten im Falle des chemischen Druckes die Phononfrequenzen ebenfalls erhöhen. Durch die unterschiedliche Härtung ist deshalb ein unterschiedlicher Einfluss von chemischen und externem Druck auf die Ir–O-Bindungslängen und Ir–O–Ir-Bindungswinkel zu erwarten. Dies kann dadurch erklärt werden, dass im Falle von externem Druck dominant die c -Achse komprimiert wird (siehe Unterabschnitt 6.1.1), wohingegen chemischer Druck im Bereich $0 < x \leq 0,25$ die c -Achse nahezu nicht beeinflusst [130]. Die Phononmoden bei $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ folgen allerdings näherungsweise der Abhängigkeit der Dotierung, obwohl die c -Achse zwischen $x = 0,25$ und $x = 1$ stark verringert wird. Dies liegt daran, dass zwischen diesen

Tabelle 6.4: Theoretische Position der Phononmoden und durch deren Anregung ausgelenkte Atome im Bereich $< 250 \text{ cm}^{-1}$ für $x = 0,25$ [132].

Atome	Theorie [cm^{-1}]	Mode
O	570	c1
Ir–O–Li	535	c3
Ir–O–Li	532	c2
Ir–O–Li	525	c4
Ir–O–Li	485	c5
Ir–O–Li	484	c6
Li	369	c7
Li	361	c8
Li	346	c9
Li	344	c10
Li	336	c11
Li	310	c12

beiden Dotierungsgraden die interkalierten Na-Atome vollständig durch kleinere Li-Atome ersetzt werden, und somit, obwohl die c -Achse stark verringert wird, nur ein geringer zusätzlicher Druck auf die IrO_6 -Oktaeder (allerdings auch in der ab -Ebene) und damit auf die Gitterschwingungen bewirkt wird.

d–d-Anregungen unter chemischem Druck

Unter dem Gesichtspunkt unterschiedlicher Auswirkungen von chemischem und externem Druck auf die Gitterdynamik werden nun die optischen Eigenschaften im Bereich der d–d-Anregungen unter chemischem Druck untersucht. In Abbildung 6.20(a) ist die optische Leitfähigkeit der partiell substituierten Kristalle im Bereich der d–d-Anregungen zusammen mit den beiden Endpunkten Na_2IrO_3 und $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ aufgetragen. Dabei fällt zunächst auf, dass das spektrale Gewicht mit zunehmenden Dotierungsgrad abnimmt, und die Anregungen zu höheren Energien schieben, wobei bei Wellenzahlen unter 4000 cm^{-1} ein über die Dotierung nahezu konstanter kleiner zusätzlicher Beitrag zum spektralen Gewicht erkennbar ist. Die Abnahme des spektralen Gewichtes zusammen mit einer Verschiebung zu höheren Energien spricht nach den Berechnungen von Kim *et al.* [19] für einen so nicht erwarteten Anstieg des $(U - 3J_{\text{H}})/t$ -Verhältnisses und damit einem Anstieg

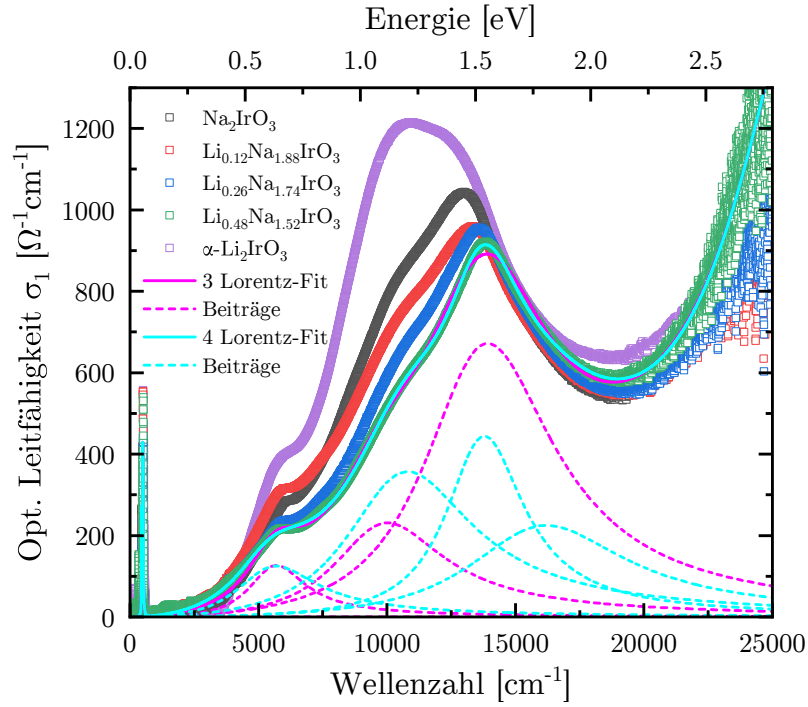


Abbildung 6.20: Entwicklung der optischen Leitfähigkeit mit zunehmenden Dotierungsgrad x im Bereich der d-d-Anregungen. Beispielhaft sind die Fits mit dem Lorentz-Modell mit drei beziehungsweise vier Beiträgen für $x=0,24$ gezeigt.

des Mott-Charakters mit zunehmendem Dotierungsgrad. Dies ist erstaunlich, da die vollständige Substitution der Na-Atome durch Li-Atome gegensätzlich dazu einen deutlichen Anstieg des QMO-Charakter bewirkt. Die Verschiebung des spektralen Gewichts mit zunehmender Dotierung bis $x = 0,25$ spricht ebenfalls für eine Erhöhung der Energielücke, wohingegen die minimale Verschiebung des Beitrages A zu niedrigeren Wellenzahlen und das zusätzliche spektrale Gewicht bei $\nu < 4000 \text{ cm}^{-1}$ für eine Verringerung sprechen. Na_2IrO_3 besitzt (neben den Phononmoden) weitere mögliche Anregungen in der Energielücke, weshalb die Absorption dünner Proben in Abbildung 6.21 keine Anzeichen für eine signifikante Veränderung der Energielücke liefert. Lediglich eine Anomalie bei $x \approx 0,1$ ist zu erkennen.

Um diese Veränderungen genauer zu untersuchen wurde die optische Leitfähigkeit mit dem Lorentz-Modell im Bereich der d-d-Anregungen analog zur reinen Na_2IrO_3 -Probe mit den beiden Modellen angepasst. Das spektrale Gewicht der Beiträge und deren Position sind in Abbildung 6.22(a)+(b) für die verschiedenen Dotierungen aufgetragen. Im Modell mit drei Anregungen schieben die beiden Hauptanregungen B und C zu höheren Energien, wohingegen die Anregung A mit zuneh-

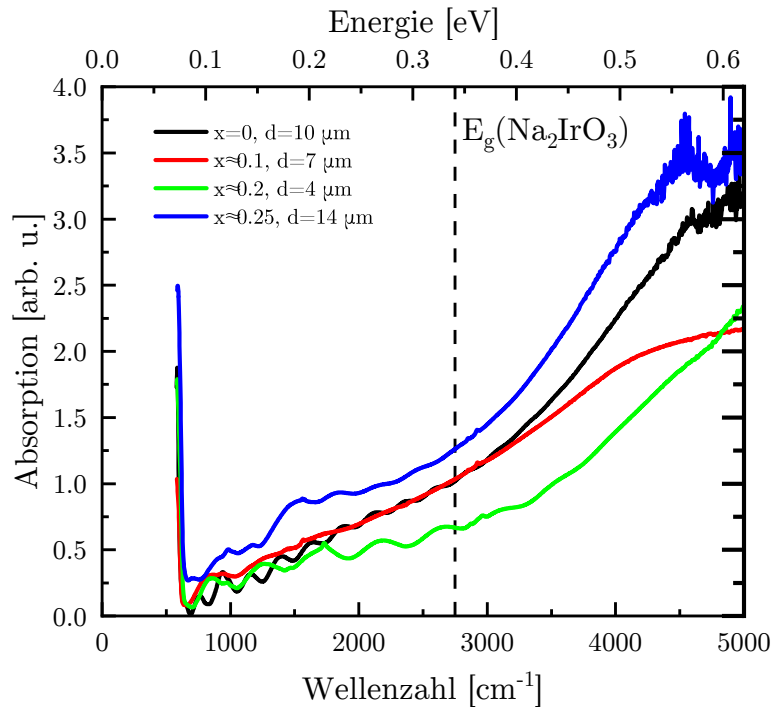


Abbildung 6.21: Absorption dünner $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{IrO}_3$ Proben ($d = 4 - 14 \mu\text{m}$). Die eingezeichnete senkrechte Linie repräsentiert die Energielücke von Na_2IrO_3 bei 2750 cm^{-1} (340 meV).

mender Dotierung tendenziell bei niedrigeren Energien zu finden ist. Das spektrale Gewicht des Beitrages **A** bleibt niedrig und zeigt lediglich eine kleine Anomalie bei $x = 0,06$. Dagegen wird das spektrale Gewicht nahe des Beitrages **B** auf den Beitrag **C** übertragen, dessen Peakhöhe allerdings sinkt. Dies kann dadurch erklärt werden, dass im Fit (siehe Abbildung 6.20) die Breite und dadurch das spektrale Gewicht des Beitrages **C** überschätzt wird. Im Modell mit vier Anregungen findet sich für den Beitrag **A** ein nahezu identisches Verhalten. Auch die Verschiebung der Beiträge **B** und **C** ist konsistent und der zusätzliche Beitrag **D** schiebt leicht zu niedrigerer Energie. Das spektrale Gewicht des Beitrages **B** wird in diesem Modell allerdings nicht auf den Beitrag **C**, sondern auf den breiten Beitrag **D** übertragen. Dadurch wird die Breite des Beitrages **C** nicht überschätzt und ein besserer Fit in diesem Bereich erreicht. Insgesamt verlieren die Anregungen in diesem Energiebereich mit zunehmendem Dotierungsgrad $x < 0,25$ an spektralem Gewicht und der Schwerpunkt des spektralen Gewichts wird zu höheren Energien verschoben. Das sowohl im spektralen Gewicht als auch in der Position der Beiträge die vollständige

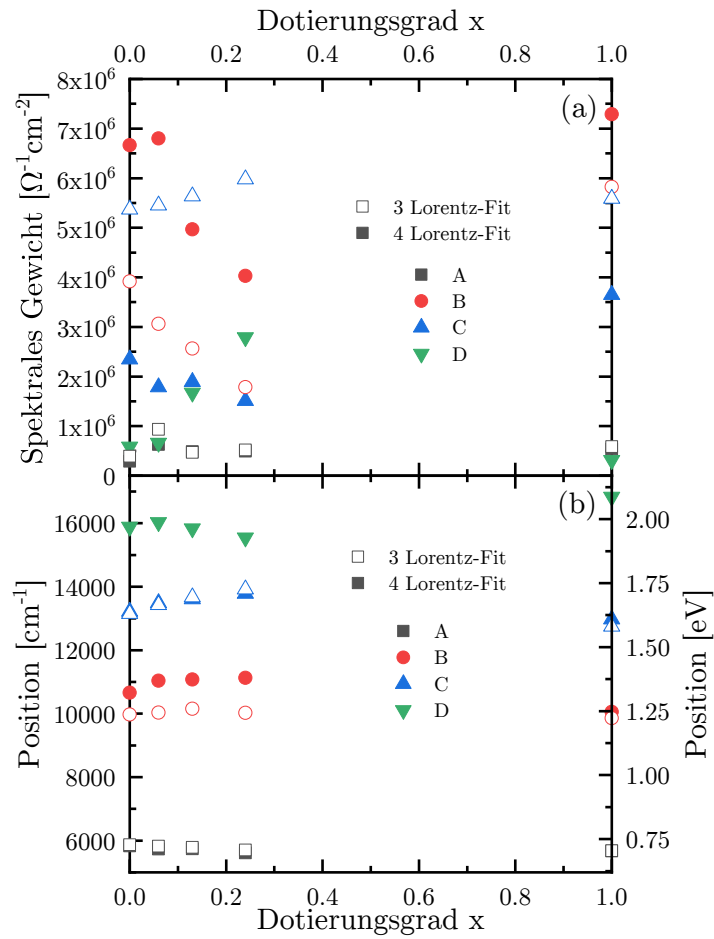


Abbildung 6.22: (a) Entwicklung des spektralen Gewichts der Beiträge zur optischen Leitfähigkeit im Bereich der d-d-Anregungen mit zunehmender Li-Dotierung x . (b) Verschiebung der Position der Beiträge mit zunehmendem Dotierungsgrad x .

Substitution eine zu jeder Tendenz gegensätzliche Auswirkung besitzt, unterstützt die bereits getroffene These, dass α -Li₂IrO₃ einen stark erhöhten QMO-Charakter, der als Gegenspieler zum Mott-Isolator betrachtet werden kann, besitzt.

Während externer Druck die Ir–O–Ir-Bindungswinkel bis zu einem Druck von 8,4 GPa nicht signifikant beeinflusst, so geben die optischen Daten Hinweise darauf, dass bereits eine geringe Dotierung von $x = 0,25$ einen signifikanten Einfluss auf die Bindungswinkel hat. Auch unter höherem Druck bis 24 GPa werden diese Winkel nach den optischen Daten nur leicht verändert. Die dominante Komprimierung der c -Achse unter externem Druck scheint damit die IrO₆-Oktaeder zu stabilisieren. Substituiert man nun die interkalierten Na-Ionen durch 15-20 % kleinere Li-Ionen [161, 162], so ist der stabilisierende Druck auf die Oktaeder geringer und

damit bilden sich spekulativ leicht verzerrte Oktaeder mit für das indirekte Hopping idealeren Ir–O–Ir-Bindungswinkeln, die den QMO-Charakter erhöhen [38]. Die dominante Komprimierung entlang der c -Achse ist dabei geringer als der Effekt durch den geringeren Ionenradius. Während externer Druck nur einen geringen Einfluss auf die Hoppingparameter besitzt, reduziert nach den optischen Daten die partielle Substitution das indirekte Hopping, wohingegen die vollständige Substitution das indirekte Hopping erhöht.

Dies steht auf den ersten Blick im Widerspruch zu Referenzen [20, 22], wonach ein direktes Hopping durch ein hohes spektrales Gewicht um 8800 cm^{-1} und damit nahe des Beitrags **B** signalisiert wird. Denn ein solcher Anstieg wird bei Na_2IrO_3 unter externem Druck nicht beobachtet. Nach den Berechnungen von Kim *et al.* [19] wird das spektrale Gewicht in diesem Bereich allerdings auch durch die Bildung quasimolekularer Orbitale erhöht, die ein erhöhtes indirektes Hopping voraussetzen [17, 38]. Deshalb ist die Interpretation nach Li *et al.* [20, 22], wonach das spektrale Gewicht um den Beitrag **B** ein Anzeichen für die direkten Metall-zu-Metall-Übergänge ist, auch nur für einen reinen relativistischen Mott-Isolator zu führen. Damit kann das sinkende spektrale Gewicht mit zunehmender partieller Dotierung um den Beitrag **B** sowohl ein Anzeichen für einen reineren Mott-Charakter, als auch für ein geringeres direktes Hopping durch reduzierte $j_{\text{eff}} = 1/2 \rightarrow j_{\text{eff}} = 1/2$ -Übergänge sein. Auch wenn mehrere Anregungen potentiell am spektralen Gewicht des Beitrags **B** beteiligt sind [34] werden durch beide Tendenzen aber erhöhte Kitaev-Wechselwirkungen erwartet. Deshalb werden für $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{IrO}_3$ mit $x = 0,25$, bei dem alle Na-Atome in der Honigwabenebene durch Li ersetzt wurden, die stärksten Kitaev-Wechselwirkungen erwartet. Diese These wird durch die systematisch sinkende T_N von 15 K bei $x = 0$ auf $\approx 5,5$ K bei $x = 0,25$ [130, 131] und durch die Beobachtung von Gupta *et al.* [137], dass die Signaturen der Kitaev-Wechselwirkungen mit zunehmendem Dotierungsgrad ansteigen, unterstützt.

6.2 Dimerisierung des Ir–Ir-Netzwerkes unter externem Druck und die Auswirkung auf die optischen Eigenschaften von α -Li₂IrO₃

6.2.1 Druckinduzierte Dimerisierung der Ir–Ir-Bindungen

Analog zu Na₂IrO₃ werden die Beugungsbilder des α -Li₂IrO₃ mit den in Unterabschnitt 5.1.3 gegebenen Bedingungen zunächst auf Stapelfehler und Zwillingsbildung untersucht. Der reziproke Raum der $(0kl)$ -Ebene ist in Abbildung 6.23 aufgetragen. Entlang der l -Richtung ist bei $k = \pm 2, \pm 4$ kaum diffuse Streuung erkennbar, das heißt die Probe besitzt nur sehr wenige Stapelfehler. Es lassen sich keine systematischen Peaks feststellen, die auf Zwillingsbildung des Typs A, B und C zurückzuführen sind. Die Peaks außerhalb der h -, k -, l -Richtungen sind auf Beugung am Diamant zurückzuführen, während der Ursprung des kleinen Peaks bei $(0, 4, 1/3+n)$ nicht geklärt werden. Dieser Peak ist ebenfalls bei Probe 1 in Referenz [127] zu erkennen.

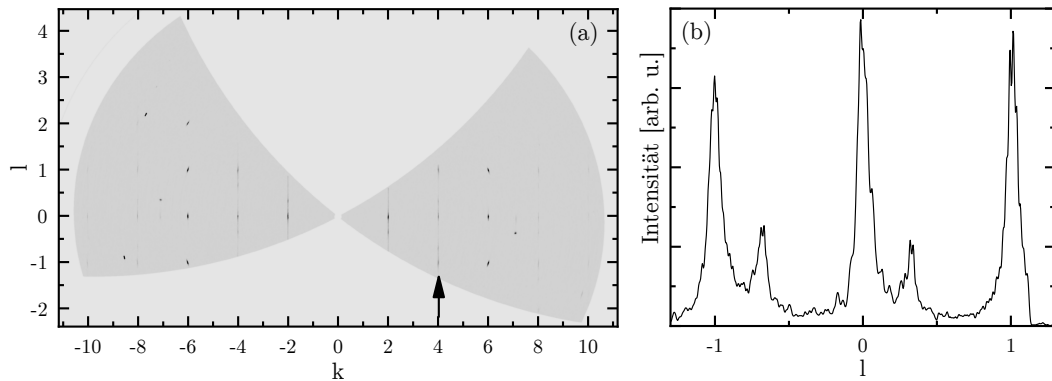


Abbildung 6.23: (a) Abbildung des reziproken Raumes für α -Li₂IrO₃ die $(0kl)$ -Ebene. (b) Schnitt entlang des durch den Pfeil markierten Weges.

Die Druckabhängigkeit der Gitterparameter, die durch die Verfeinerung der Einkristallbeugungsbilder erhalten wurden, sind in Abbildung 6.24 aufgetragen. Statt des Gitterparameters b ist $b' = b/\sqrt{3}$ für eine bessere Vergleichbarkeit der Gitterparameter eingetragen. Bis $P_c \approx 3,8$ GPa können die Beugungsbilder in der $C2/m$ -Symmetrie verfeinert werden. Die Gitterparameter und das Volumen verringern sich in diesem Druckbereich monoton mit zunehmendem Druck, während der Winkel β kaum beeinflusst wird. Der kleine Sprung der Gitterparameter zwischen 0 GPa und

0,3 GPa deutet auf eine mögliche Veränderung bereits bei einem sehr niedrigem Druck hin. Eine solche Veränderung wurde kürzlich von Clancy *et al.* [158] an Pulverproben bei 0,1 GPa festgestellt. Die beiden Gitterparameter a und b' werden in sehr ähnlicher Weise durch externen Druck beeinflusst, wobei deren Unterschied als Maß für die Verzerrung des Ir–Ir-Netzwerkes angesehen werden kann [130]. Der stärkste Effekt durch externen Druck wird, wie bereits für Na_2IrO_3 , für den Gitterparameter c erhalten. Dies ist durch das c/a -Verhältnis im Inset in Abbildung 6.24(a) dargestellt, das bis 3,8 GPa monoton fällt.

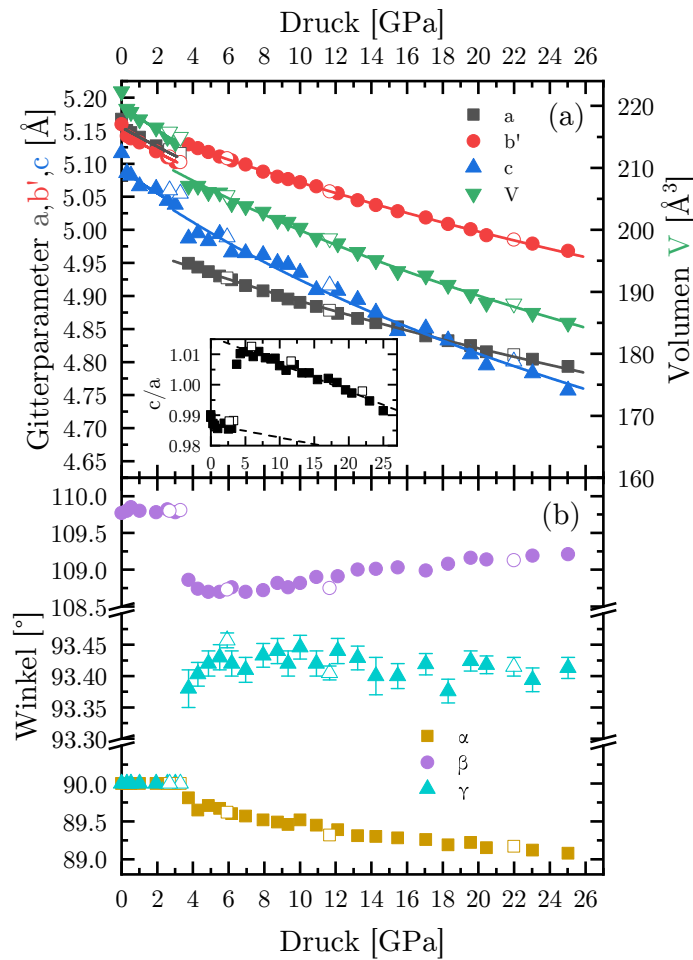


Abbildung 6.24: Druckabhängigkeit der (a) Gitterparameter $a, b' = b/\sqrt{3}, c$ und des Volumens V und (b) der Winkel α, β, γ . Die Einfügung in (a) zeigt den Verlauf des c/a -Verhältnisses. Die Verfeinerung der Phase oberhalb von 3,8 GPa fand in einer Superzelle statt, die im Text erläutert wird. Die offenen Symbole stehen für Messungen beim Ablassen des Druckes.

Für Drücke über $P_c = 3,8$ GPa kann die Kristallstruktur nicht mehr länger in der

$C2/m$ -Raumgruppe verfeinert werden. Dieser Phasenübergang von einer Niederdruckphase zu einer Hochdruckphase ist vollständig reversibel ohne sichtbare Hysterese, das heißt für Drücke unterhalb von P_c kann die Kristallstruktur wieder in der $C2/m$ -Raumgruppe verfeinert werden (siehe offene Symbole in Abbildung 6.24). In der Hochdruckphase kann die primitive Einheitszelle durch die triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ beschrieben werden und besitzt nur noch das halbe Volumen. Diese primitive Einheitszelle besitzt eine triklinen Superzelle in der $P\bar{1}$ -Symmetrie, die nahezu isometrisch zur monoklinen $C2/m$ -Zelle ist. Im Unterschied zur monoklinen Zelle können die Winkel α und γ , die in der monoklinen Zelle zu 90° definiert sind, jetzt alle möglichen Winkel annehmen. Auch die C_2 -Rotationsachse, die mit der b -Achse zusammenfällt und die Spiegelebene bei $b/2$ fehlen der triklinen Zelle. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Gitterparameter in der Hochdruckphase mit den Gitterparametern der Niederdruckphase sind in Abbildung 6.24 die Gitterparameter in dieser Superzelle dargestellt. Durch die triklinen Raumgruppe gibt es prinzipiell zwei Wahlmöglichkeiten die primitive Zelle auf die Superzelle zu transformieren (siehe Abbildung 6.25(b)), von denen eine ausgewählt wurde. Auf die Auswirkungen dieser Wahl wird später genauer eingegangen. Alle Winkel dieser Superzelle zeigen eine Anomalie bei P_c . Der Winkel γ erhöht sich abrupt von 90° auf $\approx 93,4^\circ$ bei P_c und zeigt für $P > P_c$ im Rahmen des Fehlers keine weitere Druckabhängigkeit. Hingegen zeigt der Winkel α einen sehr kleinen Sprung bei P_c , wird dann aber mit zunehmendem Druck monoton spitzer. Der Winkel β weist einen abrupten Sprung von $\approx -1^\circ$ am Phasenübergang auf, bevor er mit zunehmendem Druck wieder monoton stumpfer wird. Deutlich unterschiedlich werden die Gitterparameter am Phasenübergang beeinflusst. Während der Gitterparameter a mit einer Reduktion von rund 3 % am stärksten beeinflusst wird, erhöht sich der Gitterparameter b' bei P_c leicht, bevor die beiden Parameter sich mit zunehmendem Druck nahezu gleichförmig monoton verringern. Der Gitterparameter c zeigt einen im Rahmen des Fehlers nur kleinen Einfluss durch den Phasenübergang. Das c/a -Verhältnis steigt durch den Sprung im Gitterparameter a bei P_c von $\approx 0,99$ auf 1,01 während es für höhere Drücke wiederum monoton und scheinbar schneller sinkt. Ein linearer Fit im Bereich $P < P_c$ ist mit einem für einen quantitativen Vergleich zu großem Fehler behaftet. α -Li₂IrO₃ ist also auch oberhalb von P_c stärker entlang der c -Richtung komprimierbar und das c/a -Verhältnis deutet auf eine stärkere Anisotropie in der Hochdruckphase hin.

Um die Kompressibilität von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ genauer zu untersuchen werden die Gitterparameter und das Volumen analog zu Na_2IrO_3 mit einer Zustandsgleichung nach Murnaghan mittels Gleichung (4.15) und (4.16) angepasst, wobei K'_0 wiederum auf 4 festgesetzt wurde. Diese Festsetzung ist notwendig, da nur wenige Gitterpunkte in der Niederdruckphase angepasst werden können. Für Drücke unterhalb von P_c wird ein Kompressionsmodul des Volumens $K_0 = 106(5)$ GPa ermittelt. Die linearen Module entlang a und b sind mit $M_{0,a} = 342(14)$ GPa und $M_{0,b} = 339(13)$ GPa in etwa gleich groß, während das lineare Modul entlang c mit $M_{0,c} = 264(34)$ GPa deutlich geringer ist. Damit ist $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$, in Übereinstimmung mit dem Verhalten des c/a -Verhältnisses, in der Niederdruckphase am stärksten entlang der c -Richtung komprimierbar. Oberhalb von P_c ist das Kompressionsmodul des Volumens mit $K_0 = 125(3)$ GPa erhöht. Auch die linearen Module entlang der kristallographischen a - und b -Richtung erfahren mit $M_{0,a} = 500(7)$ GPa und $M_{0,b} = 497(6)$ GPa eine deutliche Erhöhung, während entlang der c -Richtung mit $M_{0,c} = 250(13)$ GPa ein zwar leicht geringeres, allerdings im Rahmen des Fehlers unbeeinflusstes lineares Modul berechnet wird. Damit härtet $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ plötzlich bei $P_c = 3,8$ GPa, wobei die Härtung in der ab -Ebene stattfindet. Da die c -Richtung von dieser Härtung ausgeschlossen ist, ist $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ in der Hochdruckphase relativ zum Volumen noch stärker entlang c komprimierbar, wie es bereits das c/a -Verhältnis vermuten lies. Für einen Vergleich mit den isostrukturellen Na_2IrO_3 und Li_2RhO_3 sei auf Kapitel 7 verwiesen, in dem die Module aller untersuchten Materialien in Tabelle 7.1 zusammengefasst sind.

Um diese Härtung auf struktureller Ebene zu untersuchen, werden die atomaren Positionen im Kristall verfeinert. Aufgrund der nichtadäquaten Absorptionskorrektur für den Diamanten, das Druckmedium und die Probe im Zusammenspiel mit der viel geringeren Absorption von Lithium und Sauerstoff im Vergleich zu Iridium können wie bei Na_2IrO_3 nur die Iridium-Positionen hinreichend genau für eine Diskussion bestimmt werden. Die Parameter für die Lithium- und Sauerstoffatome werden hingegen auf den Positionen bei Umgebungsdruck [127] festgehalten und im Folgenden nicht diskutiert. Die Ir–Ir-Bindungslängen sind dabei relevant für die magnetischen, elektronischen und optischen Eigenschaften des Materials [9, 19, 21, 22, 163], und ihre Druckabhängigkeit ist in Abbildung 6.25(a) aufgetragen. In einem perfekten sechseckigen Gitter lassen sich, wie bereits in Abschnitt 5.1 erwähnt, die drei Ir–Ir-Bindungen X1, Y1 und Z1 kennzeichnen, die unter einem

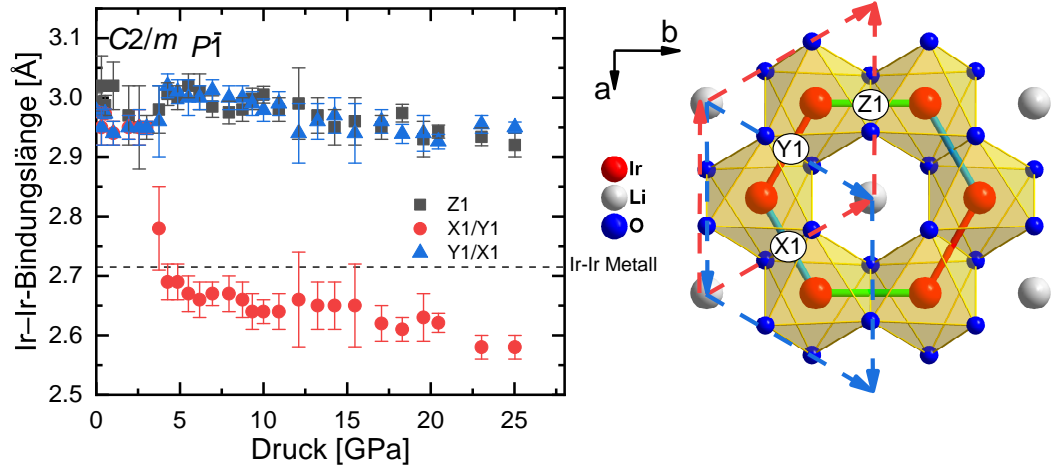


Abbildung 6.25: (a) Druckabhängigkeit der in (b) definierten Ir-Ir- Abstände aus der Verfeinerung der XRD-Daten. Die gestrichelten Linien in (b) zeigen die möglichen Orientierungen der primitive Zelle der Hochdruckphase.

Winkel von 120° aufeinandertreffen. Dabei wird analog zu Referenz [21] die Ir-Ir-Bindung entlang der kristallographischen b-Achse als Z1, entlang $a + 1/3b$ als X1 und entlang $a - 1/3b$ als Y1 bezeichnet (vgl. Abbildung 6.25(b)). Durch die monokline Symmetrie sind die Bindungen X1 und Y1 äquivalent, wohingegen die Z1-Bindung einzigartig ist. Der Hochdruckphase fehlen, wie bereits angesprochen, die C_2 -Symmetrie und die Spiegelebene, weshalb oberhalb von P_c auch die Bindungslängen X1 und Y1 nicht mehr identisch sind. Wie bereits erwähnt, lässt sich die primitive Zelle mit dem halben Volumen in der Hochdruckphase auf zwei Arten in eine Zelle transformieren, die nahezu isometrisch zur $C2/m$ -Zelle unterhalb von P_c ist. In Abbildung 6.25(b) ist die ab -Ebene der primitiven Einheitszelle gestrichelt eingezeichnet. Die beiden Wahlmöglichkeiten, die primitive Hochdruckzelle in die Niederdruckzelle einzupassen sind dabei äquivalent und vertauschen die Richtung der c -Achse (einmal schräg aus dem Blatt hinaus, das andere mal schräg hinein)⁶. Weiterhin vertauschen sie auch die beiden vorher äquivalenten X1- und Y1-Bindungen. Deshalb sind X1 und Y1 vertauschbar, was durch X1/Y1 bzw. Y1/X1 in Abbildung 6.25 gekennzeichnet wird.

Unterhalb von P_c sind alle drei Ir-Ir-Bindungslängen im Bereich $3,00\text{-}2,95\text{ \AA}$ nahezu entartet und verringern sich leicht mit zunehmendem Druck. Oberhalb von P_c

⁶Die offensichtliche dritte Wahlmöglichkeit, die die Z1-Bindung in der Zelle enthalten würde, ist nicht möglich, da dann die Winkel α und β nicht passen.

erhöht sich eine der X1/Y1 leicht von $\approx 2,95 \text{ \AA}$ auf $\approx 3,00 \text{ \AA}$, während sich die andere drastisch auf $2,69(3) \text{ \AA}$ verringert. Dies entspricht einem Abstand, der kleiner als der Ir–Ir-Abstand in metallischem Ir bei Umgebungsbedingungen ($2,715 \text{ \AA}$ [164, 165]) ist. Interessanterweise erhöht sich die Z1-Bindung oberhalb von P_c ebenfalls leicht, so dass sie mit der längeren X1/Y1-Bindung nahezu entartet ist. Damit dimerisiert das Ir–Ir-Netzwerk bei einem Druck von $P_c = 3,8 \text{ GPa}$, wobei die Dimere parallel angeordnet sind. Die beiden möglichen Dimerisierungsmuster (abhängig von der Wahl der Transformation) sind in Abbildung 6.26 dargestellt.

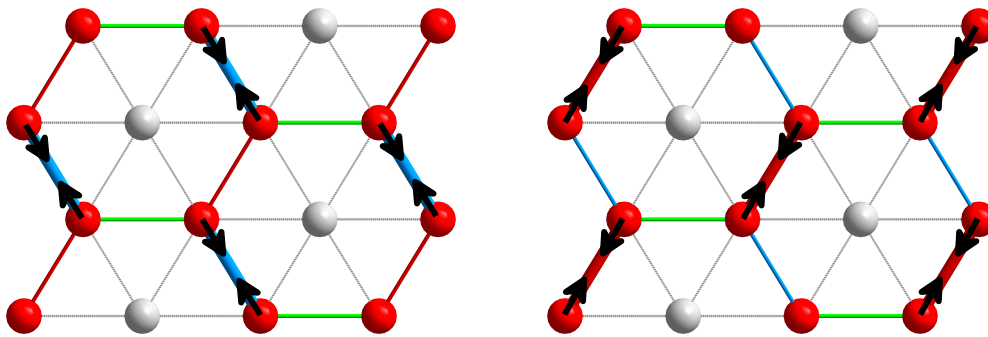


Abbildung 6.26: Die beiden möglichen Dimerisierungsmuster der Hochdruckphase in $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$.

Clancy *et al.* [158] haben kürzlich an Pulverproben von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ ebenfalls eine druckinduzierte Dimerisierung des Ir–Ir-Netzwerkes bei $P \approx 3 \text{ GPa}$ festgestellt, die die Symmetrie von monoklin zu triklin verringert, und bestätigen damit die Ergebnisse dieser Arbeit. Übereinstimmend wurde ebenfalls eine parallele Anordnung der Dimere gefunden, die von einer der X1/Y1-Bindung gebildet werden und identisch zu der Anordnung der Dimere in der Hochdruckphase des $\alpha\text{-RuCl}_3$ ist [166]. Allerdings sind die Ir–Ir-Bindungen in dieser Hochdruckphase stärker aufgespalten ($2,31 \text{ \AA}$ für die X1/Y1-Bindung zu $3,33 \text{ \AA}$ für die Z1-Bindung) und die nicht dimmerisierte X1/Y1-Bindung entartet nicht mit der Z1, sondern befindet sich mit $3,16 \text{ \AA}$ zwischen der kurzen und der langen Bindung. Auch die Verzerrung der Struktur bereits bei einem geringem Druck von $0,1 \text{ GPa}$ findet keine Übereinstimmung zu dem Experiment, das im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde.

6.2.2 Einfluss der druckinduzierten Dimerisierung auf die optischen Eigenschaften von α -Li₂IrO₃ unter externem Druck

Mit dem Hintergrund der druckinduzierten Dimerisierung bei $P_c = 3,8$ GPa werden nun die optischen Eigenschaften von α -Li₂IrO₃ unter externem Druck vorgestellt. Wie bei Na₂IrO₃ ist der gemessene Reflexionsgrad R_{s-d} der Probe-Diamant-Grenzfläche durch die Streustrahlung an der oberen Diamantstempelfläche beeinträchtigt.

Phononmoden

Im niedrigen Frequenzbereich zwischen 150-700 cm⁻¹ ist die Auswirkung der Streustrahlung auf die Spektren wie bei Na₂IrO₃ gering und direkt ein Fit von R_{s-d} mit dem Lorentz-Modell, um die optische Leitfähigkeit im Bereich der Phononmoden unter Druck zu erhalten, ist möglich. Dabei wurde die *variational dielectric function* (VDF)-Methode von A. B. Kuzmenko [167] angewandt, die, nach einem ungefähren Fit der Reflexion, jedem Datenpunkt einen eigenen Oszillator, der die Kramers-Kronig-Beziehung erfüllt, zuordnet. Die so erhaltene optische Leitfähigkeit im Bereich der Phononmoden ist in Abbildung 6.27(a) zusammen mit den Reflexionspektren für ausgewählte Drücke aufgetragen. Die niedrige optische Leitfähigkeit bei niedrigen Wellenzahlen unterstreicht den isolierenden Charakter von α -Li₂IrO₃ und im Druckbereich 0,6-8,4 GPa ist keine Erhöhung des spektralen Gewichtes zu erkennen, die einen Hinweis auf ein Schließen der Energielücke und damit auf einen Anstieg des metallischen Charakters hinweisen.

In Abbildung 6.27(b) sind die angepassten Beiträge bei einem Druck von 0,6 GPa dargestellt. Durch die starke Entartung und das niedrige Signal-Rausch-Verhältnis (Probendurchmesser 80 μ m) werden die fünf erwarteten Ir–O–Li-Moden zu zwei klar erkennbaren Moden zusammengefasst⁷. Die Moden werden in Tabelle 6.5 mit der theoretischen Position bei Umgebungsdruck [132] verglichen, um die Natur der Moden zu bestimmen. Damit bewirkt Mode 1 eine Verschiebung der Sauerstoffatome, Mode 2+3 und Mode 4+5 eine Verschiebung von Ir, O und Li und die Moden 6^a-7 dominant eine Verschiebung der Li-Atome. Zwischen Mode 7 und 8 werden

⁷Das spektrale Gewicht kann fast willkürlich zwischen den fünf zu erwartenden Moden aufgeteilt werden und die Position besitzt durch die Breite einen großen Fehlerbereich.

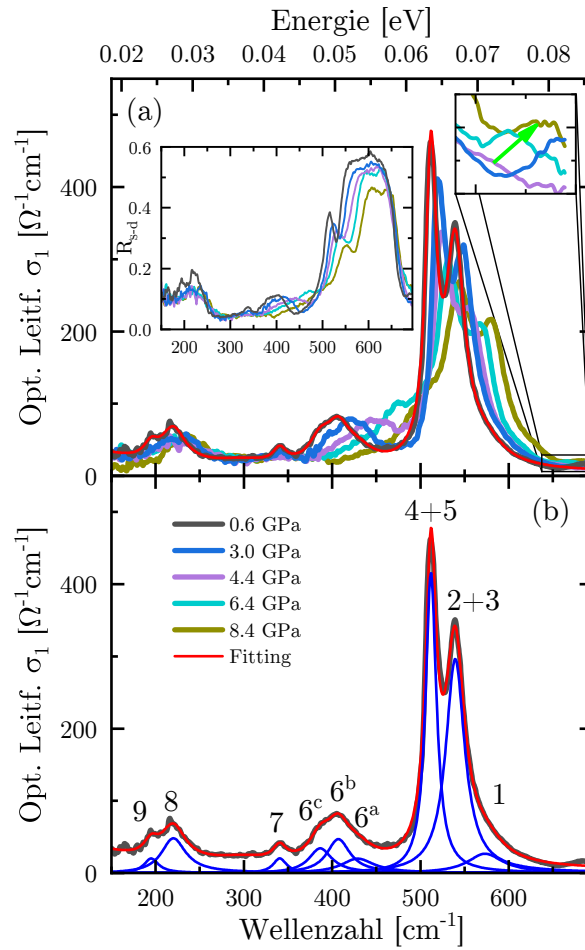


Abbildung 6.27: (a) Druckabhängigkeit der optischen Leitfähigkeit σ_1 von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ im Bereich der Phononmoden zwischen $150\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. Der Inset zeigt die Druckabhängigkeit der Reflexion der Proben-Diamant-Grenzfläche im gleichen Bereich. Die durchgezogene Linie zeigt den Fit mit dem Lorentz-Modell. Das Auftauchen einer möglichen weiteren Mode oberhalb des kritischen Druckes bei $\approx 660\text{ cm}^{-1}$ wird durch die Vergrößerung dargestellt. (b) Die Beiträge der angepassten Phononmoden für 0,6 GPa. Die Legende in (b) gilt für beide Graphen.

zwei weitere Moden theoretisch erwartet, die sich im Experiment durch eine Breite, nahezu konstante, optische Leitfähigkeit darstellen. Der Fit ist in diesem Bereich willkürlich und die Moden werden im Folgenden nicht diskutiert. Unterhalb von 250 cm^{-1} lassen sich experimentell zwei weitere Moden 8 und 9 nachweisen, und eine Mode bei rund 100 cm^{-1} dient der Extrapolation zu niedrigeren Wellenzahlen. In diesem niedrigen Frequenzbereich werden außerdem noch drei weitere Moden erwartet. Diese Moden werden nicht besprochen, da ihre Natur weniger charakte-

ristisch ist [132], und sie keine Anomalie bis zu einem Druck von 8,4 GPa zeigen.

Tabelle 6.5: Vergleich der Positionen der Phononmoden im Frequenzbereich $> 250 \text{ cm}^{-1}$ zwischen Experiment (bei 0,6 GPa) und Theorie [132].

Mode	Experiment [cm^{-1}]	Atome	Theorie [cm^{-1}]	Mode
1	573	O	579	c1
2+3	539	Ir–O–Li	542	c3
		Ir–O–Li	528	c2
		Ir–O–Li	527	c4
4+5	512	Ir–O–Li	503	c6
		Ir–O–Li	501	c5
6 ^a	429	Li	406	c7
6	407	Li	392	c9
6 ^b	387	Li	385	c8
7	341	Li	337	c11
		Li	331	c10
		Li	314	c12

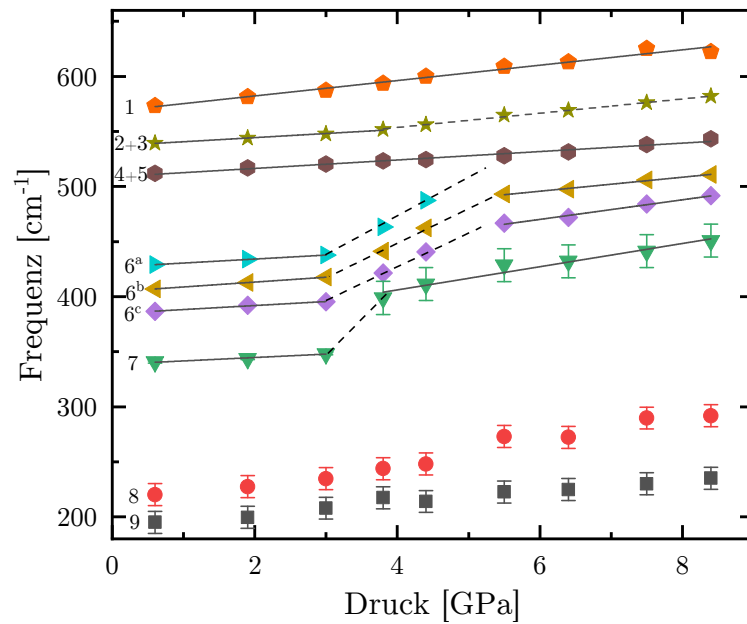


Abbildung 6.28: Härtung der experimentell ermittelten Phononmoden von α - Li_2IrO_3 unter externem Druck. Eine zusätzliche Härtung einiger Lithium basierten Moden wird im Druckbereich der Dimerisierung (3,8-5,5 GPa) beobachtet.

Die Druckentwicklung dieser Moden ist in Abbildung 6.28 dargestellt. Bis zum kritischen Druck $P_c = 3,8 \text{ GPa}$ härten alle beobachteten Moden monoton und nahezu linear mit zunehmendem Druck. Die Steigungen m und m' in der Niederdruck- und Hochdruckphase, die durch einen linearen Fit erhalten wurden, sind in Tabelle 6.6 zusammengefasst. In der Niederdruckphase werden Steigungen im Bereich von $\approx 3,1 - 4,4 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ für alle Moden außer der sauerstoffbasierten Mode 1 ermittelt. Diese Mode bildet eine Ausnahme und härtet mit einer Steigung von $7,0(4) \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ fast doppelt so schnell unter externem Druck. Beim kritischen Druck P_c zeigen die vier Lithium basierten Moden 6^a-7 eine anomale zusätzliche Härtung, die bis etwa $5,5 \text{ GPa}$ anhält, wohingegen die anomale Härtung der Mode 7 bereits bei $4,4 \text{ GPa}$ abgeschlossen ist. Die Mode 6^a kann oberhalb von $5,0 \text{ GPa}$ nicht mehr angepasst werden, da sie in den Bereich der starken Ir–O–Li-Moden schiebt. Oberhalb von $5,5 \text{ GPa}$ härten die Moden 6^b und 6^c wieder weniger stark mit zunehmendem Druck, allerdings mit $m' = 6,4 - 11 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ deutlich stärker als in der Niederdruckphase. Dies weist auf einen strukturellen Phasenübergang bei $3,8 \text{ GPa}$ hin, der bei diesem Druck durch die Röntgenbeugungsexperimente in Form einer Dimerisierung des Ir–Ir-Netzwerkes beobachtet wird, und mit einer Verringerung der Kompressibilität einhergeht. Erstaunlicherweise hat dieser Phasenübergang keinen Einfluss auf die Moden 1 und 4+5. Mode 2+3 wird oberhalb dieses Druckes zwar fast doppelt so stark durch externen Druck gehärtet, zeigt aber sonst keine weitere Anomalie. Allerdings weisen die Reflexionsdaten und die berechnete optische Leitfähigkeit auf eine experimentell kaum nachweisbare zusätzliche Mode

Tabelle 6.6: Lineare Steigungen der Form $\omega(P) = \omega_0 + mP$, die aus der Druckabhängigkeit der Phononmoden berechnet wurden.

Mode	$P < P_c$		$P > P_c$
	$\omega_0 [\text{cm}^{-1}]$	$m [\text{cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}]$	$m' [\text{cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}]$
1	568(2)		7,0(4)
2+3	536,9(6)	3,7(3)	6,5(3)
4+5	509(1)		3,8(2)
6^a	426,9(2)	3,63(9)	–
6^b	404,35(9)	4,43(5)	6,4(4)
6^c	384,6(9)	3,6(5)	8,9(8)
7	338,5(9)	3,1(5)	11(2)

bei $\approx 660 \text{ cm}^{-1}$ bei 4,4 GPa hin (siehe Vergrößerung in Abbildung 6.27(a)). Spekulativ könnte diese Mode vor der Dimerisierung eine der nahezu entarteten Ir–Li–O-Moden sein, denn aus der Gruppentheorie werden auch für die dimerisierte $P\bar{1}$ -Phase 18 Phononmoden erwartet [160]. Für eine detaillierte Diskussion besitzt diese Mode allerdings ein zu geringes spektrales Gewicht. Damit zeigt sich die Dimerisierung der Ir–Ir-Bindungen im Phononenbereich hauptsächlich durch die spontane Härtung einiger Li-basierten Moden aufgrund der abrupten Volumenkontraktion, wohingegen die Ir–O–Li-Moden weniger stark beeinflusst werden. Dies deutet darauf hin, dass am Phasenübergang keine drastischen Verzerrungen der IrO_6 -Oktaeder bewirkt werden.

d–d-Anregungen unter externem Druck

Im Bereich der d–d-Anregungen ($2200\text{--}18\,300 \text{ cm}^{-1}$) ist die Streustrahlung im Gegensatz zum Phononmodenbereich ausgeprägter. Bereits beim initialen Druck von 2,2 GPa ist das spektrale Gewicht des Beitrages **A** im Vergleich zur Erwartung reduziert⁸. Dieser initiale Unterschied muss deshalb in der simulierten Kurve, die für die Berechnung des Normierungsfaktors nach Gleichung (3.42) verwendet wird, berücksichtigt werden. Auf Basis des Fits der optischen Leitfähigkeit der freistehenden Probe mit dem Lorentz-Oszillator-Modell (vgl. Unterabschnitt 6.1.4) wurde deshalb eine Simulation des Reflexionsgrades R_{s-d} an der Probe-Diamant-Grenzfläche erstellt, bei der das spektrale Gewicht der Anregung **A** reduziert wurde. Diese Simulation wurde dann für die Berechnung des Normierungsfaktors nach Gleichung (3.42) verwendet. Da das Lorentz-Oszillator-Modell im Bereich der Bandlücke nicht adäquat ist, verliert man allerdings die Informationen über diese.

Es ergeben sich die Reflexionsspektren in Abbildung 6.29(a). Zum Vergleich sind im Inset dieser Abbildung ebenfalls die Spektren vor der Normierung enthalten. Aus diesen normierten Spektren kann nun die optische Leitfähigkeit mit der angepassten Kramers-Kronig-Relation bestimmt werden. Dabei wurde nach dem üblichen Verfahren vorgegangen, das im Detail in Unterabschnitt 3.4.2 dargestellt ist. Auf den Einfluss des zugrunde liegenden Modells auf die optische Leitfähigkeit wurde bereits in Unterabschnitt 6.1.2 eingegangen. Damit erhält man die op-

⁸Dieser initiale Unterschied kann durch eine weniger starke trigonale Verzerrung und damit geringere Übergangsmatrixelemente für die „verbotenen“ Übergänge zwischen t_{2g} -Orbitalen am selben Gitterplatz erklärt werden [15, 17, 168].

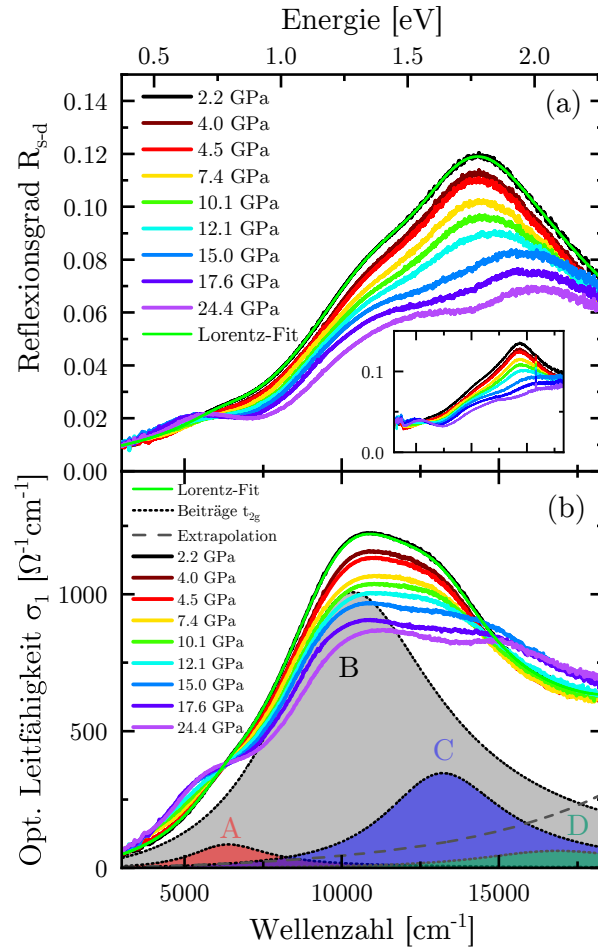


Abbildung 6.29: (a) Normierte Reflexionsgrade von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ für ausgewählte Drücke. Der Inset zeigt die gemessenen Spektren vor der Normierung. (b) σ_1 ermittelt mit den Kramers-Kronig-Beziehungen für die gleichen ausgewählte Drücke. Beispielhaft ist der Fit mit dem Lorentz-Modell bei 2,2 GPa mit den vier Beiträgen A, B, C und D eingezeichnet, sowie die Extrapolation zu höheren Energien.

tische Leitfähigkeit, die für ausgewählte Drücke zwischen 2,2-24,4 GPa in Abbildung 6.29(b) aufgetragen ist.

Das spektrale Gewicht um die beiden Hauptbeiträge verringert sich zunächst kontinuierlich und keine Verschiebung der energetischen Positionen ist zu erkennen. Erst bei einem Druck von rund 10-15 GPa ist ein signifikanter Anstieg des spektralen Gewichtes um $\approx 5800 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen und das spektrale Gewicht um $\approx 13000 \text{ cm}^{-1}$ wird zu höheren Wellenzahlen verschoben. In der Kontur der optischen Leitfähigkeit ist diese drastische Verschiebung zwischen 10-15 GPa deutlich zu erkennen. Während die optische Leitfähigkeit auf der niederenergetischen

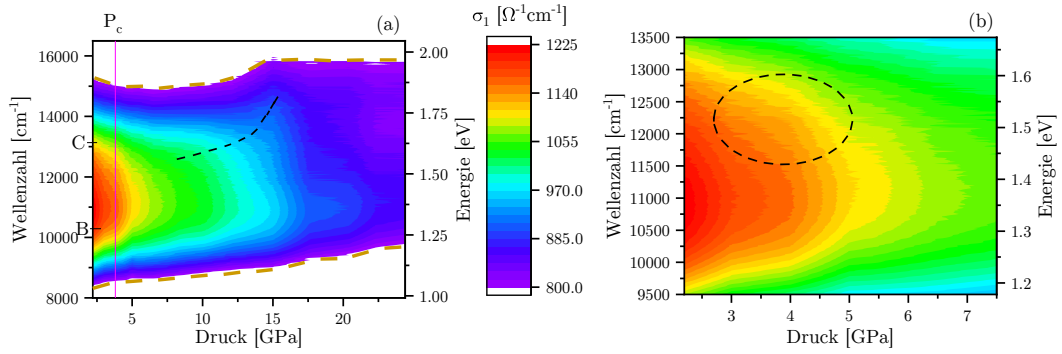


Abbildung 6.30: (a) Kontur der optischen Leitfähigkeit von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ im gesamten gemessenen Druckbereich. Die senkrechte Linie signalisiert das Einsetzen der Dimerisierung bei 3,8 GPa. Die gestrichelte schwarze Linie verdeutlicht die Verschiebung des spektralen Gewichts und die gestrichelten braunen Linien markieren die Konturlinie $800 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. (b) Vergrößerung der Kontur, um die mögliche Veränderung der optischen Leitfähigkeit bei P_c , markiert durch die gestrichelte Ellipse, darzustellen.

Seite, signalisiert durch die Verschiebung der Konturlinie $800 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (braune gestrichelte Linie) zu höheren Energien, kontinuierlich abnimmt, zeigt dieselbe Konturlinie kein monotonen Verhalten auf der höherenergetischen Seite. Bis zu Drücken von rund 7 GPa schiebt diese Linie zu niedrigeren Energien, wobei sie dann bis etwa 15 GPa immer stärker zu höheren Energien verschiebt und ab diesem Druck bei konstanter Frequenz gefunden wird. Dies spricht für zwei konkurrierenden Effekte auf das spektrale Gewicht im Bereich der d-d-Anregungen. Zum einen wird das spektrale Gewicht durch externen Druck über den gesamten Druckbereich monoton verringert. Zum anderen wird das spektrale Gewicht für Drücke $7 \text{ GPa} < P < 15 \text{ GPa}$ gegensätzlich dazu im hohen Frequenzbereich erhöht. Da diese Erhöhung erst signifikant oberhalb des kritischen Druckes stattfindet, bleibt es ohne theoretisches Modell fraglich, ob die Dimerisierung der Ir–Ir-Bindungen die treibende Kraft für die Veränderungen der optischen Leitfähigkeit unter externem Druck ist. Eine Vergrößerung des Bereichs um 3,8 GPa in Abbildung 6.30(b) zeigt bei $\approx 12\,250 \text{ cm}^{-1}$ jedoch möglicherweise erste (allerdings sehr schwache) Anzeichen einer Erhöhung des spektralen Gewichtes bei $\approx 3,8 \text{ GPa}$.

Die Differenz der optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma_1(\tilde{\nu}, P) = \sigma_1(\tilde{\nu}, P) - \sigma_1(\tilde{\nu}, 2,2 \text{ GPa})$ in Abbildung 6.31 zeigt noch mehr Details der konkurrierenden Effekte durch externen Druck. Im gesamten gemessenen Druckbereich wird das spektrale Gewicht um den Beitrag **B** ($10\,400 \text{ cm}^{-1}$) erniedrigt. Da dieser Beitrag sehr breit ist, wird da-

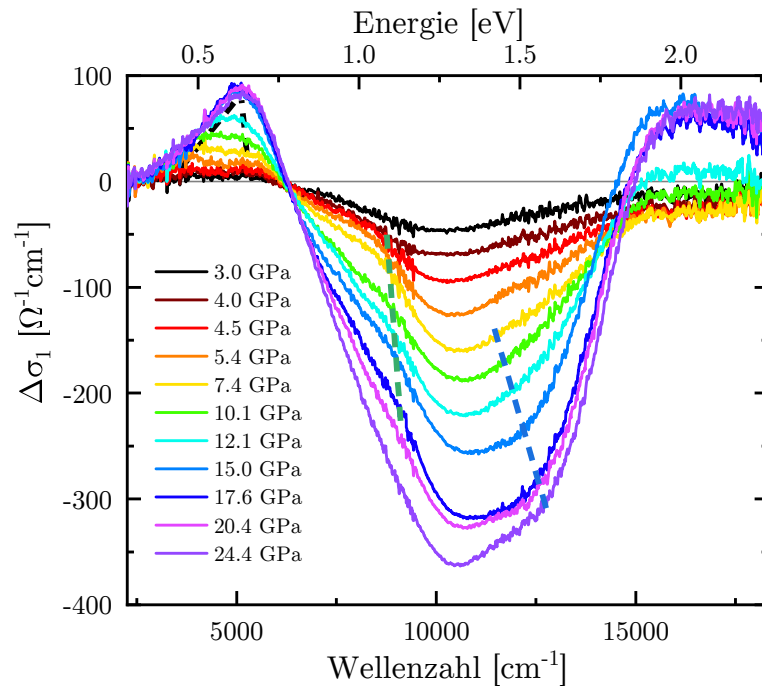


Abbildung 6.31: Unterschied in der optischen Leitfähigkeit von α - Li_2IrO_3 unter externem Druck bezogen auf den niedrigsten Druck von 2,2 GPa. Die Linien sind Leitlinien für das Auge, um die verschiedenartigen gegenläufigen Beobachtungen zu signalisieren, die im Text diskutiert werden.

durch das spektrale Gewicht im gesamten Frequenzbereich verringert. Bei P_c wird das spektrale Gewicht um den Beitrag **A** ($3000\text{-}6000\text{ cm}^{-1}$) erhöht. Zwei Beiträge **A** und **A'** sind bei dieser Erhöhung beteiligt. Während ersterer mit zunehmendem Druck deutlich zu höheren Wellenzahlen schiebt, schiebt letzterer leicht zu niedrigeren Wellenzahlen, so dass sie bei 17,6 GPa in einem Peak bei 5000 cm^{-1} nahezu entartet sind (siehe schwarze gestrichelte Linien in Abbildung 6.31). Bei diesem Druck sättigt ebenfalls die Erhöhung des spektralen Gewichts in diesem Frequenzbereich. Der Beitrag **A'** wird durch sein niedriges spektrales Gewicht in den Reflexionsdaten bei niedrigen Drücken nicht beobachtet, kann aber durch Transmissionsmessungen (vgl. Abbildung 6.32 bzw. Referenz [13] für Na_2IrO_3) nachgewiesen werden.

Im mittleren Energiebereich um 9000 cm^{-1} ist ab P_c eine Kante zu erkennen, die bei 7,4 GPa am deutlichsten ist und für Drücke $\gtrsim 17,6\text{ GPa}$ wieder verschwindet. Diese Kante deutet auf einen zusätzlichen Beitrag bei 9000 cm^{-1} mit steigendem spektralem Gewicht im Druckbereich 3,8-17,6 GPa hin, der der Verringerung des

spektralen Gewichtes durch Beitrag **B** entgegenwirkt. Die Druckentwicklung dieses Beitrages wird in Abbildung 6.31 durch die grüne gestrichelte Linie dargestellt. Eine zusätzliche Verringerung des spektralen Gewichtes, markiert durch die gestrichelte blaue Linie, setzt oberhalb von P_c im Frequenzbereich $11\,500\text{--}12\,500\text{ cm}^{-1}$ ein. Diese Verringerung tritt gleichzeitig mit der starken Erhöhung des spektralen Gewichtes oberhalb von $15\,000\text{ cm}^{-1}$ auf und signalisiert damit die, im Konturplot erkannte Verschiebung des spektralen Gewichtes um $11\,500\text{--}12\,500\text{ cm}^{-1}$ in den Bereich über $15\,000\text{ cm}^{-1}$, welche für Drücke zwischen 7-15 GPa beobachtet wurde und für höhere Drücke sättigt. Sowohl eine Verschiebung des Beitrages **C**, als auch ein Übertrag des spektralen Gewichtes von Beitrag **C** auf beispielsweise Beitrag **D** können dabei die Ursache für die Verschiebung des spektralen Gewichtes sein. Spekulativ führt eine druckinduzierte trigonale Verzerrung der IrO_6 -Oktaeder zu solch ausgeprägten Veränderungen in der Ir d-d-Anregungen.

Die Erhöhung des spektralen Gewichtes der optisch verbotenen Anregung **A** deutet nach Referenzen [15, 17, 168] ebenfalls auf eine steigende trigonale Verzerrung hin. Kleine Verzerrungen der IrO_6 -Oktaeder und des Ir-Ir-Netzwerkes sollen nach theoretischen Berechnungen von Foyevtsova *et al.* [38] die Hoppingparameter innerhalb eines Sechseckes erhöhen und die Hoppingparameter zwischen benachbarten Sechsecken verringern und damit die Bildung quasimolekularer Orbitale bevorzugen. Eine solche Erhöhung des QMO-Charakters wurde kürzlich von Clancy *et al.* [158] durch RIXS-Messungen an Pulverproben von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ im Druckbereich von 0,1-4,8 GPa berichtet. In der dimerisierten Phase wurde ebenfalls ein Zusammenbruch des QMO-Zustandes durch theoretische Berechnungen vorhergesagt. Im Gegensatz zu den Messungen in dieser Arbeit (vgl. Unterabschnitt 6.2.1) wurde von Clancy *et al.* [158] jedoch eine signifikante Aufspaltung der Ir-Ir-Bindungslängen von $\approx 0,2\text{ Å}$ bereits bei 0,1 GPa beobachtet. Diese zusätzlichen Verzerrungen können deshalb für die Erhöhung des QMO-Charakters im niedrigen Druckbereich bei Referenz [158] verantwortlich sein [38] und erklären, warum sie in den optischen Daten dieser Arbeit nicht beobachtet werden.

Die ausgeprägtesten Veränderungen an den optischen Eigenschaften finden in der dimerisierten Phase überhalb von P_c statt. Falls das von Kim *et al.* für Na_2IrO_3 gezeichnete Bild, QMO- versus Mott-Charakter, zumindest qualitativ auch in dieser Phase Bestand hat, dann deutet die Verringerung des spektralen Gewichtes zusammen mit einer Verschiebung zu höheren Energien auf einen Anstieg des $(U - J_H)/t$ -

Verhältnisses hin, und damit auf einen Anstieg des Mott-Charakter durch externen Druck. Allerdings ist auch der lokale relativistische Mott-Isolator nur für Verzerrungen $\Delta_{\text{oct}} \ll \lambda_{\text{SOC}}$ möglich [168]. Eine drastische Verzerrung der Struktur wird zumindest bis 8,4 GPa allerdings durch die Druckabhängigkeit der Phononmoden nicht gestützt. Clancy *et al.* [158] finden für die dimerisierte Phase ebenfalls eine Ähnlichkeit zum Molekülorbitalzustand (MO-Zustand) des dimerisierten Li_2RuO_3 [169], allerdings ist die drastische Verschiebung des spektralen Gewichtes nicht direkt auf die Dimerisierung zurückzuführen. Wenn der MO- und der QMO-Zustand eine sehr ähnliche optische Leitfähigkeit bewirken, kann dies erklären, warum keine abrupten Veränderungen der optischen Leitfähigkeit von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ bei dem kritischen Druck $P_c = 3,8$ GPa auftreten. Für eine detailliertere Diskussion sind allerdings theoretische Untersuchungen unbedingt erstrebenswert.

Absorptionskante unter externem Druck

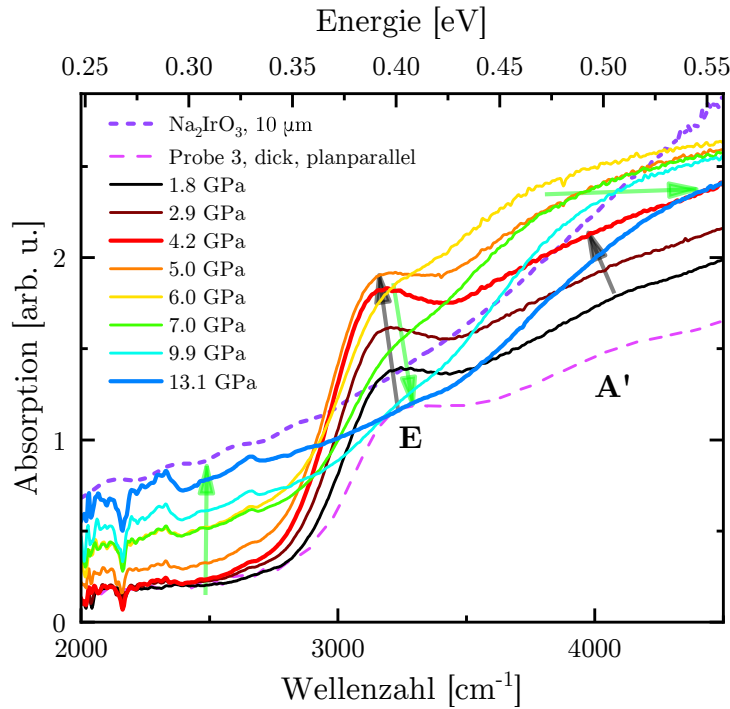


Abbildung 6.32: Absorptionskante von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ unter einem externen Druck von 0-13,1 GPa. Die schwarzen Pfeile zeigen die Veränderungen bei $P < P_c$, während die grünen Pfeile die Veränderungen am Phasenübergang zeigen. Die Absorptionskante von Na_2IrO_3 ist zum Vergleich ebenfalls eingezeichnet.

Da der Bereich um die Bandlücke aufgrund der auf dem Lorentz-Modell basierenden Simulation nicht diskutiert werden kann, zeigt Abbildung 6.32 die Absorption einer $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ -Probe im Druckbereich von 1,8-13,1 GPa zusammen mit der Absorption einer Probe bei Umgebungsdruck. Interessanterweise findet sich kein qualitativer Unterschied in der Absorption um die Absorptionskante, was darauf hindeutet, dass im niedrigen Energiebereich der elektronische Grundzustand des Volumenkristalls für 0 GPa und 2,2 GPa identisch ist. Analog zur Absorption bei Umgebungsdruck findet sich bei 1,8 GPa keine Absorption unterhalb der Absorptionskante. Weiterhin findet sich die als Exziton identifizierte Anregung **E** und die erste d–d-Anregung **A'** in diesem Spektrum (vgl. Unterabschnitt 6.1.4). Im Bereich der Absorptionskante zeigen sich allerdings deutliche Veränderungen durch die Dimerisierung des Ir–Ir-Netzwerkes. Bis 4,2 GPa findet keine nennenswerte Absorption von Strahlung in der Bandlücke statt und die exzitonische Anregung wird mit zunehmendem Druck ausgeprägter und verschiebt leicht zu niedrigeren Wellenzahlen. Auch die Absorption um den Beitrag **A'** nimmt zu und die Position verschiebt zu niedrigeren Wellenzahlen. Nimmt man die Exziton-Bindungsenergie in diesem Druckbereich als konstant an, so spricht dies für eine minimale (vernachlässigbare) Verringerung der Energielücke. Oberhalb von 4,2 GPa findet sich eine signifikante Erhöhung der Absorption in der Bandlücke, deren Ursache noch ungeklärt ist. Der Beitrag **A'** ist in diesem Druckbereich durch die zu geringe Empfindlichkeit des Detektors (Sättigung bei $\approx 2,5$) nicht mehr aufgelöst, allerdings deutet die Verschiebung des Einsetzens der Sättigung zu höheren Wellenzahlen auf die im vorherigen Abschnitte gefundene Verschiebung zu höheren Wellenzahlen hin. Die Exzitonische Anregung verschmiert zunehmend, während ihre Position minimal zu höheren Wellenzahlen schiebt und damit eine Erhöhung der Energielücke suggeriert. Die Absorptionskante besteht für $P > P_c$ interessanterweise ähnlich wie bei Na_2IrO_3 aus zwei unterschiedlichen Steigungen, eine Realisierung des relativistischen Mott-Isolator ist wie bereits erwähnt allerdings nur durch die Annahme einer Verzerrung $\Delta_{\text{oct}} \ll \lambda_{\text{SOC}}$ möglich [168].

6.3 Bildung von Rh–Rh-Ketten unter externem Druck in Li_2RhO_3

Li_2RhO_3 kristallisiert unter Umgebungsbedingungen ebenfalls in der $C2/m$ -Symmetrie und bildet die gleiche Honigwabenstruktur wie $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ [18, 36, 37]. Im Gegensatz dazu ist nun allerdings Iridium durch das 4d-Analogon Rhodium aus der gleichen Nebengruppe substituiert. Dadurch bleibt die Kovalenz 4+ erhalten aber die Stärke der Spin-Bahn-Wechselwirkung λ ist gegenüber Iridium von 0,5 eV auf 0,15 eV verringert. Für die 4d⁵-Konfiguration wird weiterhin eine um etwa 25 % erhöhte elektronische Korrelation erwartet [24]. Mangels einkristalliner Proben⁹ wurde fein zerriebenes Pulver in eine Druckzelle geladen und Pulver-Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt. Die erhaltenen Beugungsringe (siehe Abbildung 4.1(a)) wurden für jeden Druck über den Winkel 2θ integriert, wodurch man die in Abbildung 6.33 gezeigten Pulverprofile erhält. Durch die Diamantstempelzelle wird der maximale Beugungswinkel $2\theta_{\text{max}}$ auf $\approx 33^\circ$ begrenzt. Für eine bessere Darstellung wurden die Kurven auf den maximalen Peak bei $\approx 5^\circ$ normiert und eine Basislinie, die mit der Methode der asymmetrischen Glättung der kleinsten Quadrate berechnet wurde, abgezogen.

Die Beugungsmuster in Abbildung 6.33 lassen sich in die drei Druckbereiche $P \lesssim P_{c1} = 6,5 \text{ GPa}$ (schwarze Linien), $P_{c1} < P \lesssim P_{c2} = 15 \text{ GPa}$ (rote Linien) und $P > P_{c2}$ (blaue Linien) einteilen. Bis zu einem kritischen Druck $P_{c1} \approx 6,5 \text{ GPa}$ verschieben die Peaks monoton zu größeren Beugungswinkeln und verbreitern sich kaum. Oberhalb von P_{c1} verbreitern sich einige dieser Peaks und neue Peaks tauchen zunächst als Schultern auf. Diese neuen Peaks gewinnen mit zunehmendem Druck an Intensität, während andere Peaks mit zunehmendem Druck an Intensität verlieren und oberhalb von P_{c2} nahezu verschwunden sind. Dieses Verhalten deutet auf die Koexistenz zweier Phasen in dem Druckbereich $P_{c1} < P < P_{c2}$ hin, von denen eine mit zunehmendem Druck dominanter wird. Diese zwei Phasen über einen großen Druckbereich sind auch für Phasenübergänge erster Ordnung nicht ungewöhnlich, und deuten auf zwei Phasen hin, die energetisch nahezu entartet sind [170–173]. Zunehmender Druck favorisiert schlussendlich eine dieser beiden Phasen.

⁹Nach Manni [35] liegt das an der Eigenschaft, dass in der Reaktion energetisch Rh^{3+} gegenüber Rh^{4+} bevorzugt wird.

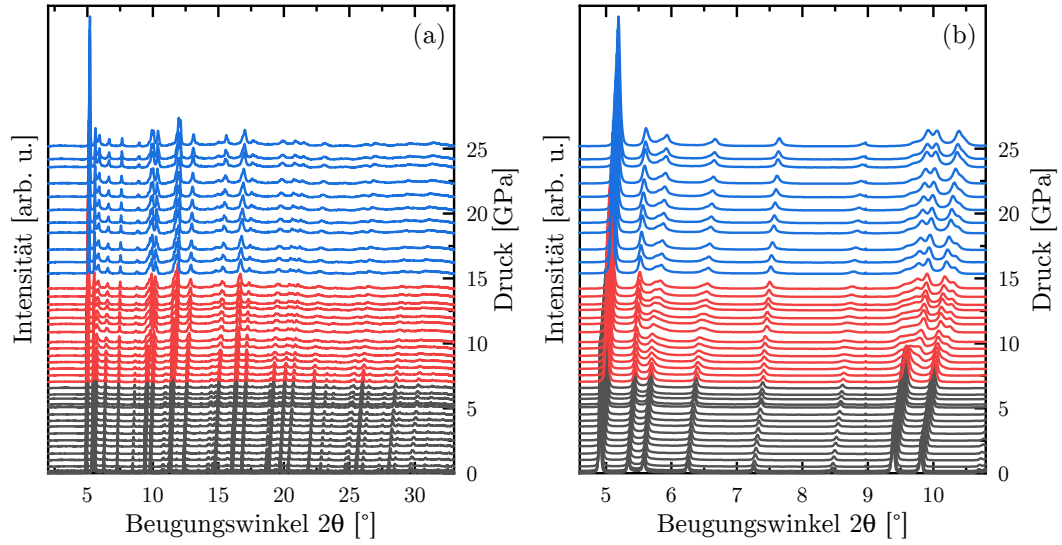


Abbildung 6.33: Evolution der Pulverbeugungsmuster unter externem Druck für (a) den gesamten Bereich und (b) im Bereich $2\theta = 4,6 - 10,8^\circ$. Die farbliche Aufteilung in drei Druckbereiche wird im Text erklärt. Die Druckskala auf der rechten Seite gilt für die Basislinien der Kurven.

Um diese Beobachtung quantitativ zu untersuchen, wurden Rietveld-Verfeinerungen der Beugungsbilder durchgeführt. Diese sind exemplarisch für den niedrigsten (Umgebungsdruck) und experimentell höchsten erreichten Druck (25,2 GPa) in Abbildung 6.34(a) bzw. (b) dargestellt. Um realistische Fehlerabschätzungen zu erhalten wurde die in Abschnitt 4.4 erwähnte Korrektur nach Bérar angewendet [114]. Um einen systematischen Fehler beim Abzug des diffusen Hintergrundes beziehungsweise der Basislinie auszuschließen, wurde der Hintergrund mit einem Legendre-Polynom 5. Ordnung angepasst. Die Qualität des Fit wird über die R -Faktoren, die in Abschnitt 4.4 definiert sind, und optisch über die Differenzkurve zwischen Fit und Datenpunkten bestimmt. Die $C2/m$ -Symmetrie liefert bei 0 GPa und 25,2 GPa einen exzellenten Fit der Daten. Bei 0 GPa beträgt der R_B -Faktor 6,31 % und der cR_{wp} -Faktor 13,30 %. Beim höchsten Druck ist $R_B = 6,15$ %, während der cR_{wp} -Faktor vermutlich durch einen schlechteren Fit des Hintergrundes (oder eine geringere Datendichte durch die breiteren Peaks) auf $cR_{wp} = 19,33$ % steigt. Eine Absorptionskorrektur für die Probe wurde nicht angewendet, da sie für eine zylindrische Probe auf einen Wert unterhalb von eins berechnet wurde und somit vernachlässigbar ist [174]. Stapelfehler zwischen sukzessiven LiRh_2O_3 -Schichten, zeigen sich durch zusätzliche Intensität zwischen dem (020)- und (110)-

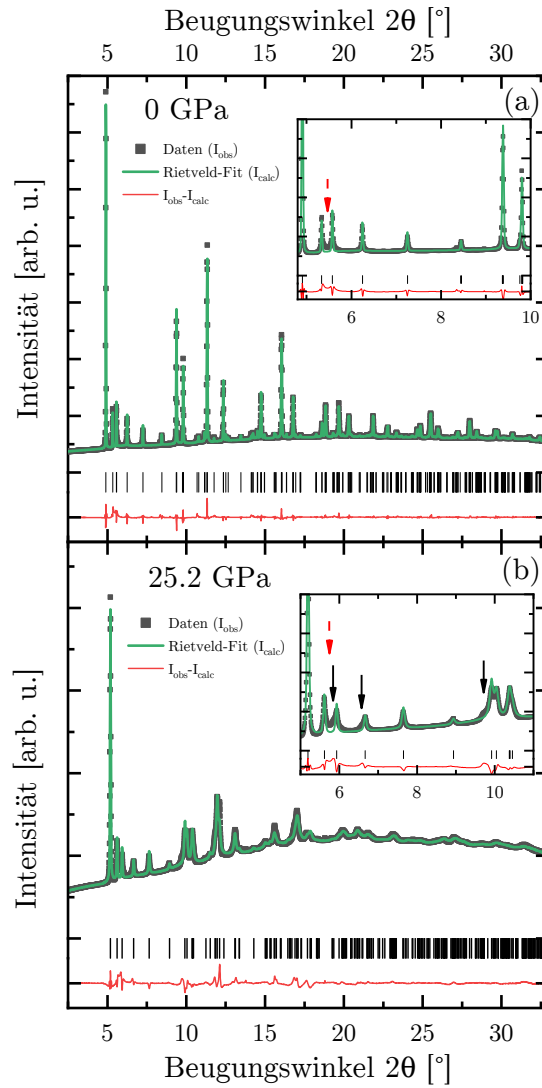


Abbildung 6.34: Röntgenbeugungsdiagramm (I_{obs}) von Li_2RhO_3 bei (a) Umgebungsdruck und (b) beim höchsten untersuchten Druck von 25,2 GPa. Jeweils mit eingezeichnet sind die zugehörigen Rietveld-Fits (I_{calc}) und die Differenzkurve ($I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$). Die Balken zeigen die berechneten Positionen der Bragg-Peaks. Die Insets zeigen eine Vergrößerung des Bereiches kleiner Winkel. Die roten Pfeile in diesen Insets markieren den Bereich zusätzlicher Intensität durch Stapelfehler, während die schwarzen Pfeile in (b) Spuren der Niederdruckphase aufzeigen.

Peak (siehe roter Pfeil im Inset in Abbildung 6.34) und beeinflussen die Intensität und Linienform zahlreicher Peaks. Durch die niedrige zusätzliche Energie, die für einen solchen Fehler nötig ist, treten sie in allen Honigwabenstrukturen, wie Na_2IrO_3 [6], $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ [127, 129] und Li_2MO_3 ($M = \text{Mn}, \text{Pt}, \text{Ru}, \dots$) [129, 175, 176],

auf. Diese Stapelfehler werden in der Verfeinerung durch partiellen Austausch des Rhodium-Atoms einer Honigwabe mit dem Lithium-Atom im Zentrum einer Wabe berücksichtigt (vgl. Unterabschnitt 5.1.3), was die Änderung in der Intensität annehmbar gut widerspiegelt, die Linienform der Peaks allerdings nicht beeinflusst [35, 129]. Die Hochdruckphase besitzt, obwohl sie dominant ist, immer noch Spuren der zweiten Phase, die durch die schwarzen Pfeile im Inset in Abbildung 6.34(b) markiert sind.

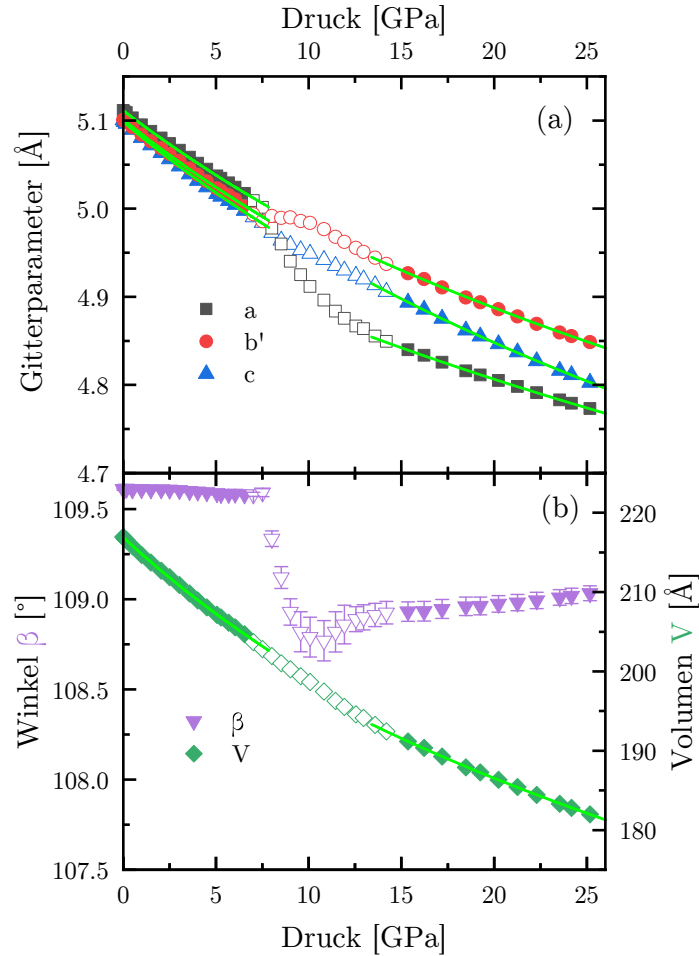


Abbildung 6.35: Entwicklung der (a) Gitterparameter a , b' , c und (b) des Volumens V und des Winkels β unter externem Druck. Die Zwischenphase ist durch offene Symbole dargestellt. Die durchgezogenen Linien zeigen den Fit mit der Zustandsgleichung nach Murnaghan (Gleichung (4.15) und (4.16)).

Ein Fit der Region zwischen P_{c1} und P_{c2} mit zwei Phasen liefert keine stabilen Ergebnisse, da viele der Peaks breit sind und überlappen. Zudem werden die Daten noch von dem Effekt der Stapelfehler auf Linienform und zusätzliche Inten-

sität beeinflusst. Deshalb wurde im gesamten gemessenen Druckbereich nur eine $C2/m$ -Phase angepasst. Im Zwischenbereich ist dieser Fit nicht ausreichend und passt nicht alle beobachteten Peaks an, weshalb die ermittelten Daten in allen nachfolgenden Abbildungen mit offenen Symbolen markiert sind ¹⁰. Die Entwicklung der Gitterparameter für Li_2RhO_3 ist im gemessenen Druckbereich von 0-25,2 GPa in Abbildung 6.35 aufgetragen. Falls nicht anders angegeben, ist der Fehlerbalken durch die Symbolgröße abgedeckt. Bis zum kritischen Druck P_{c1} verringern sich die Gitterparameter a , $b' = b/\sqrt{3}$, c und damit auch das Volumen V monoton mit zunehmendem Druck. Der stärkste Effekt wird hierbei für den Gitterparameter c beobachtet, verdeutlicht durch die c/b' - und b'/a -Verhältnisse (siehe Abbildung 6.36). Das b'/a -Verhältnis signalisiert konsistent mit der Literatur [36, 37] bereits bei Umgebungsdruck eine leichte Verzerrung der Honigwabenstruktur durch die Abweichung vom idealen Wert 1 (vgl. Abschnitt 5.1). In starkem Kontrast zu Na_2IrO_3 und $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ wird diese Verzerrung mit zunehmendem Druck bereits unterhalb des Phasenübergangs mit einer Steigung von $-1,38(6) \cdot 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ erhöht. Der monokline Winkel β verringert sich in diesem Druckbereich nur leicht, aber ebenfalls monoton.

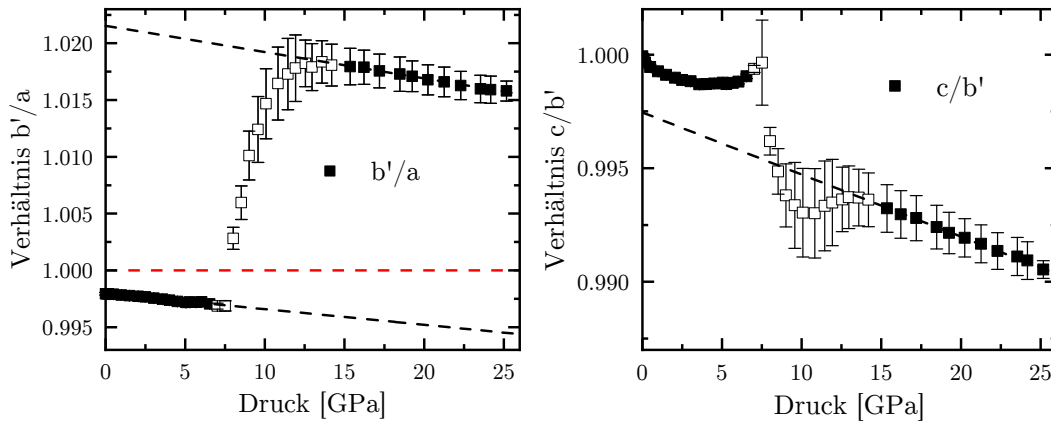


Abbildung 6.36: Entwicklung der Verhältnisse (a) b'/a und (b) c/b' in polykristallinem Li_2RhO_3 unter externem Druck. Die schwarzen gestrichelten Linien entsprechen einem linearen Fit. Die rote gestrichelte Linie ist der erwartete Wert 1 einer unverzerrten Wabe.

Zwischen P_{c1} und P_{c2} verringert sich der Gitterparameter a drastisch um etwa

¹⁰Genau genommen werden die Gittervektoren b , c und β sehr gut bestimmt und der Gittervektor a entspricht in etwa einem Mittel zwischen den beiden Phasen, grob gewichtet mit dem Phasenanteil.

3 %, während sich der Gitterparameter b deutlich abrupter aber nur leicht erhöht. Dahingegen folgt der Gitterparameter c der druckinduzierten monotonen Abnahme die unterhalb von P_{c1} beobachtet wird. Damit zeigt der Gitterparameter a die ausgeprägteste druckinduzierte Veränderung, wie sich auch an den b'/a - und c/b' -Verhältnissen zeigt. Der monokline Winkel β zeigt ebenfalls einen abrupten Sprung zwischen P_{c1} und P_{c2} um etwa $-0,7^\circ$, wobei der ausgeprägte Knick zwischen 10-12 GPa durch die Phasenmischung verursacht ist. Oberhalb von P_{c2} Verhalten sich alle Parameter wieder monoton, das b'/a -Verhältnis verringert sich mit einer Steigung von $-2,32(8) \cdot 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ stärker. Auch c/b' -Verhältnis verringert sich für $P > P_{c2}$ mit einer Steigung von $-2,73(5) \cdot 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ in dieser Phase nahezu linear. In der Niederdruckphase ist das Verhalten nichtlinear, weshalb ein Vergleich an dieser Stelle nicht möglich ist. Das Volumen verringert sich auf den ersten Blick langsamer als erwartet, was für eine abrupte Härtung der Kristalle durch den Phasenübergang spricht.

Analog zu Na_2IrO_3 und $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ wurden die Gitterparameter und das Volumen mit Gleichung 4.16 und 4.15 angepasst um die Kompressionsmodule separat für die Niederdruckphase $P < P_{c1}$ und Hochdruckphase $P > P_{c2}$ zu erhalten. Für eine Vergleichbarkeit wurde wie auch für $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ und Na_2IrO_3 $K'_0 = 4$ gesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.7 zusammengefasst. Das Kompressionsmodul von Li_2RhO_3 beträgt $100,4(4) \text{ GPa}$ in der Niederdruckphase und $118,4(13) \text{ GPa}$ in der Hochdruckphase, womit die Kristalle in der Hochdruckphase weniger stark komprimierbar sind. Wie bereits durch das c/b' -Verhältnis erwartet, ist der Beitrag der c -Richtung unterhalb P_{c1} mit $M_{0,c} = 285(2) \text{ GPa}$ am geringsten. Die Beiträge der a - und b -Richtung liegen mit $M_{0,a} = 316,8(15) \text{ GPa}$ und $M_{0,b} = 300,3(17) \text{ GPa}$ sehr nahe, wobei der Beitrag von a , wie auch aus dem b'/a -Verhältnis ersichtlich, einen leichten Vorteil hat. Damit ist Li_2RhO_3 in der Niederdruckphase am wenigsten entlang der a -Richtung komprimierbar, dicht gefolgt von der b -Richtung und mit der stärksten Kompressibilität entlang c . Die sehr ähnlichen Beiträge aller drei Richtungen weisen damit auf einen deutlich stärkeren dreidimensionalen Charakter von Li_2RhO_3 hin.

In der Hochdruckphase ($P > P_{c2}$) bleibt der Beitrag der c -Richtung niedrig und verringert sich sogar leicht gegenüber der Niederdruckphase, wie es auch für $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ beobachtet wird. Am interessantesten ist, dass der Beitrag $M_{0,a}$ die größte Änderung erfährt, er wird um etwa 50 % auf $M_{0,a} = 470(8) \text{ GPa}$ zwischen der

Nieder- und Hochdruckphase erhöht, während der Beitrag $M_{0,b}$ nur um etwa 20 % auf $M_{0,a}=370(6)$ GPa erhöht wird. Damit können die Honigwaben in der ab -Ebene durch den Phasenübergang in der Hochdruckphase weniger stark komprimiert werden, wobei diese druckinduzierte Härtung dominant entlang der a -Richtung stattfindet.

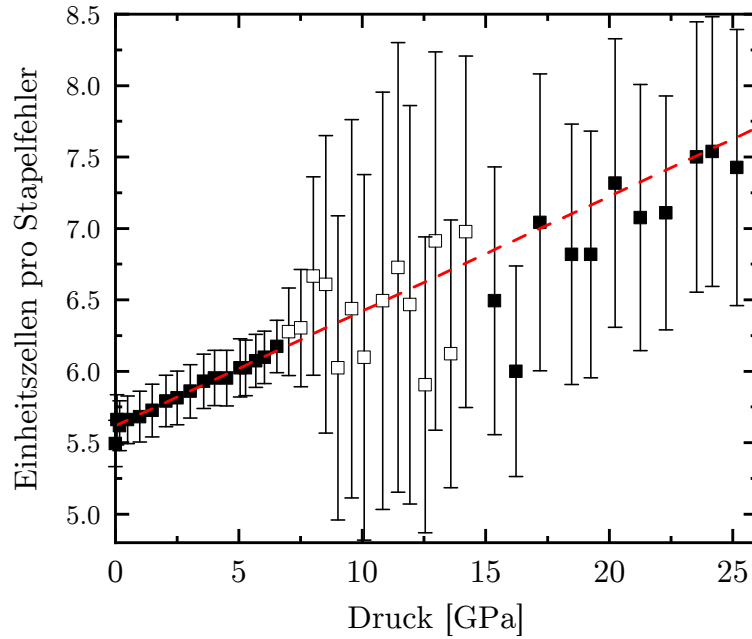


Abbildung 6.37: Druckabhängigkeit der Anzahl der Einheitszellen bis im Durchschnitt ein Stapelfehler bei Li_2RhO_3 auftritt.

Für eine detailliertere Untersuchung sind in Tabelle 6.8 die Atompositionen in der Einheitszelle aufgeführt. Der partielle Austausch von Li und Rh zwischen den Punktlagen 2a und 4g berücksichtigt die bereits angesprochenen Stapelfehler. Für den Erhalt der Stöchiometrie muss aufgrund der unterschiedlichen Symmetrie der Punktlagen die Besetzung von Rh(2) doppelt so groß wie die Besetzung von Li(1)

Tabelle 6.7: Kompressionsmodule K_0 und lineare Modul $M_{0,r}$ ($r = a, b, c$) in der Niederdruckphase $P < P_{c1} = 6,5$ GPa und Hochdruckphase $P > P_{c2} = 14,0$ GPa, ermittelt aus den Anpassungen des Volumens V und der Gitterparameter.

Phase	V_0 [\AA^3]	K_0 [GPa]	$M_{0,a}$ [GPa]	$M_{0,b}$ [GPa]	$M_{0,c}$ [GPa]
$P < 6,5$ GPa	216,90(3)	100,4(4)	316,8(15)	300,3(17)	285(2)
$P > 14$ GPa	212,3(3)	118,4(13)	470(8)	370(6)	279(5)

sein. Da drei Rh-Atome den Platz mit einem Li-Atom tauschen müssen, um einen Stapelfehler zu simulieren und die Rh(1)-Position in der Einheitszelle vierfach besetzt ist (Punktlage 4g), lässt sich die Stapelfehlerdichte zu $\frac{4}{3}$ der Besetzung von Li(1) abschätzen. Bei 0 GPa berechnet man damit eine Dichte von 0,181(4) Stapelfehlern pro Einheitszelle. Invertiert man diese Zahl, so berechnet man, dass bei

Tabelle 6.8: Strukturelle Parameter der Niederdruckphase exemplarisch bei 0 GPa und der Hochdruckphase exemplarisch bei 25,2 GPa.

Niederdruckphase $P = 0$ GPa						
$(a = 5,111\,26(10)\text{ \AA}, b = 8,834\,73(16)\text{ \AA}, c = 5,100\,34(11)\text{ \AA},$						
$\beta = 109,6105(18)^\circ, V = 216,955(8)\text{ \AA}^3)$						
Atom	Punktlage	x	y	z	Besetzung	$U_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
Rh(1)	4g	0	0,3311(2)	0	0,864(3)	0,0029(3)
Li(1)	4g	0	0,3311(2)	0	0,136(3)	0,0029(3)
Li(2)	2a	0	0	0	0,728(3)	0,005
Rh(2)	2a	0	0	0	0,273(3)	0,005
Li(3)	4h	0	0,820(3)	0,5	1	0,005
Li(4)	2d	0	0,5	0,5	1	0,005
O(1)	8j	0,252(17)	0,3209(7)	0,7631(10)	1	0,005
O(2)	4i	0,274(2)	0	0,7726(19)	1	0,005

Hochdruckphase $P = 25,5$ GPa						
$(a = 4,7732(5)\text{ \AA}, b = 8,3980(7)\text{ \AA}, c = 4,8027(3)\text{ \AA},$						
$\beta = 109,034(11)^\circ, V = 181,99(3)\text{ \AA}^3)$						
Atom	Punktlage	x	y	z	Besetzung	$U_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
Rh(1)	4g	0	0,3225(5)	0	0,899(7)	0,0047(11)
Li(1)	4g	0	0,3225(5)	0	0,101(7)	0,0047(11)
Li(2)	2a	0	0	0	0,798(7)	0,005
Rh(2)	2a	0	0	0	0,202(7)	0,005
Li(3)	4h	0	0,808(8)	0,5	1	0,005
Li(4)	2d	0	0,5	0,5	1	0,005
O(1)	8j	0,271(3)	0,3332(16)	0,754(3)	1	0,005
O(2)	4i	0,287(4)	0	0,774(4)	1	0,005

0 GPa im Schnitt alle 5,49(16) Einheitszellen (in c -Richtung) ein Stapelfehler auftritt. Die Druckabhängigkeit dieses Wertes ist in Abbildung 6.37 aufgetragen, der mit zunehmendem Druck, im Rahmen des Fehlers monoton, bis auf etwa 7,4(10) bei 25,2 GPa ansteigt. Auch wenn der aus der Besetzung bestimmte absolute Wert der Stapelfehlerdichte nicht genau ist [35], kann man schlussfolgern, dass externer Druck die Stapelfehlerdichte monoton verringert.

Aus den Atompositionen lassen sich die Längen der drei Rh–Rh-Bindungen (Z1- und die beiden entarteten X1- und Y1-Bindungen, nachfolgend als X1/Y1 bezeichnet) in der ab -Ebene berechnen. Die Druckentwicklung der Bindungslängen zeigt Abbildung 6.38(a) und die Bindungen werden in Abbildung 6.38(b) noch einmal definiert. Bei Umgebungsdruck beträgt die Z1-Bindung 2,985(3) Å, während die X1/Y1-Bindung mit 2,9296(13) Å kürzer ist und damit bereits bei Umgebungsdruck zu einer Verzerrung der Honigwabenstruktur führt. Dies ist auf den ersten Blick in Widerspruch zu den bereits veröffentlichten Ergebnissen anderer Gruppen, die einen nahezu idealen Wert von $y_{\text{Rh}(1)} = 0,333$ postulieren [18, 36, 37], allerdings wurde in allen drei Veröffentlichungen der y -Parameter der Rh(1)-Position entweder nicht [36, 37] oder durch theoretische Optimierungen [18] verfeinert. In Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit dargestellten Ergebnissen finden Todorova *et al.* [36] und Luo *et al.* [37] bereits durch die Verfeinerung der Gitterparameter eine im Vergleich zur X1/Y1- längere Z1-Bindung.

Bis zum kritischen Druck P_{c1} verringern sich alle Bindungslängen mit Steigungen von $-0,0072(3)$ Å GPa $^{-1}$ für die Z1- und $-0,0091(2)$ Å GPa $^{-1}$ für die X1/Y1-Bindung unter externem Druck in ähnlicher Weise, wobei die Verzerrung tendenziell zunimmt. In der Hochdruckphase verlängert sich die einzigartige Z1-Bindung um $\approx 0,15$ Å, wohingegen sich die entartete X1/Y1-Bindung um etwa den gleichen Betrag verkürzt. Dies führt zu einem qualitativ anderen Muster als bei α -Li₂IrO₃, nämlich der Bildung von Rh–Rh-Zickzack-Ketten in der ab -Ebene, die in Abbildung 6.38(b) durch die dicken roten Linien gekennzeichnet sind. Die X1/Y1-Bindungslänge ist bei 15,4 GPa, also gerade oberhalb von P_{c2} , dabei mit 2,715(17) Å interessanterweise sehr nahe am aber noch etwas größer als der Zwischenatomabstand in metallischem Rhodium ($d = 2,69$ Å [177]). Damit induziert externer Druck die Bildung von Rh–Rh-Zickzack-Ketten entlang der a -Richtung. Eine ähnliche Struktur wird für das 5 %-dotierte (Li_{0,95}Na_{0,05})₂RuO₃ gefunden [178]. In diesem Material sind die Bindungen mit 3,025 Å für Z1, 2,812 Å für Y1 und

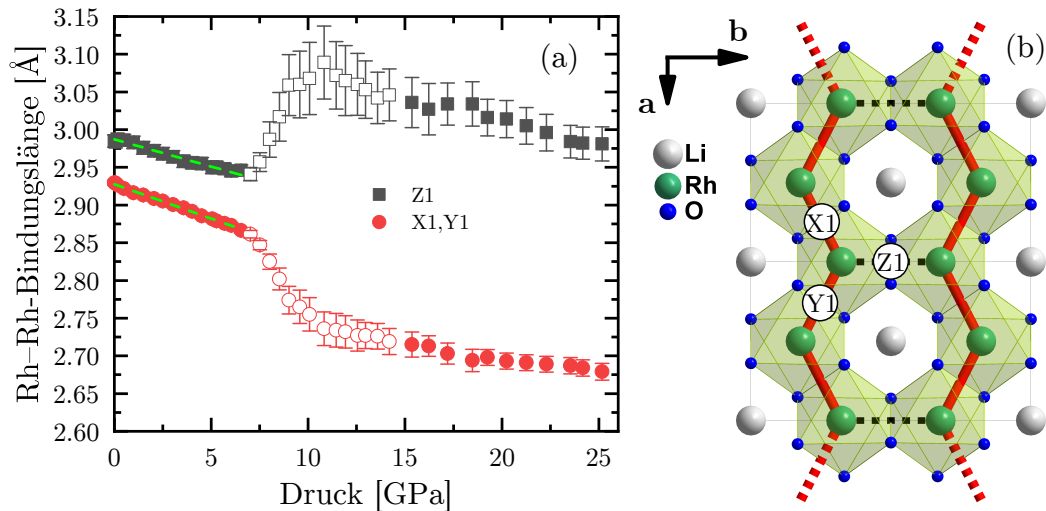


Abbildung 6.38: (a) Druckentwicklung der in (b) definierten Rh–Rh-Bindungslängen X1, Y1, Z1 in der ab -Ebene. Die grüne gestrichelte Linie entspricht einem linearen Fit. (b) Illustration der Zickzack-Kette (dicke rote Linien) entlang der X1- und Y1-Bindung in der Hochdruckphase für Drücke größer als P_{c2} .

2,823 Å für X1 allerdings deutlich weniger stark aufgespalten. Undotiertes Li_2RuO_3 hingegen ist bereits bei Umgebungsbedingungen dimerisiert [178–181].

Nicht nur die Rh–Rh-Bindungsabstände haben einen Einfluss auf die zu erwartende elektronische und magnetische Struktur, sondern auch die Verzerrung des RhO_6 -Oktaeders und die Rh–O–Rh-Bindungswinkel, da das Hopping bei Li_2RhO_3 ebenfalls dominant über den Sauerstoff geschieht [18]. Die Oktaeder besitzen eine zweizählige Rotationsachse C_2 entlang der kristallographischen b -Richtung, die in Abbildung 6.39(c) dargestellt ist, wobei sich benachbarte Oktaeder jeweils durch Inversion am zentralen Rh-Atom ergeben. Dadurch definieren sich die drei einzigartigen Rh–O-Bindungen R_1 , R_2 und R_3 und die beiden einzigartigen Rh–O–Rh-Bindungswinkel δ_1 und δ_2 . δ_1 beinhaltet zwei Rh-Atome, die über die X1/Y1-Bindung verbunden sind, und δ_2 zwei Rh-Atome, die über die Z1-Bindung verbunden sind. Bereits in Tabelle 6.8 werden für die O-Positionen unterschiedliche Parameter für die Niederdruck- und Hochdruckphase gefunden, weshalb die Auswirkungen des Phasenübergangs auf die RhO_6 -Oktaeder nun genauer untersucht wird. Dafür ist die Druckabhängigkeit der relevanten Bindungslängen und Bindungswinkeln in Abbildung 6.39(a) und (b) dargestellt.

Zunächst fallen die enormen Fehlerbalken auf, die eine genaue Diskussion er-

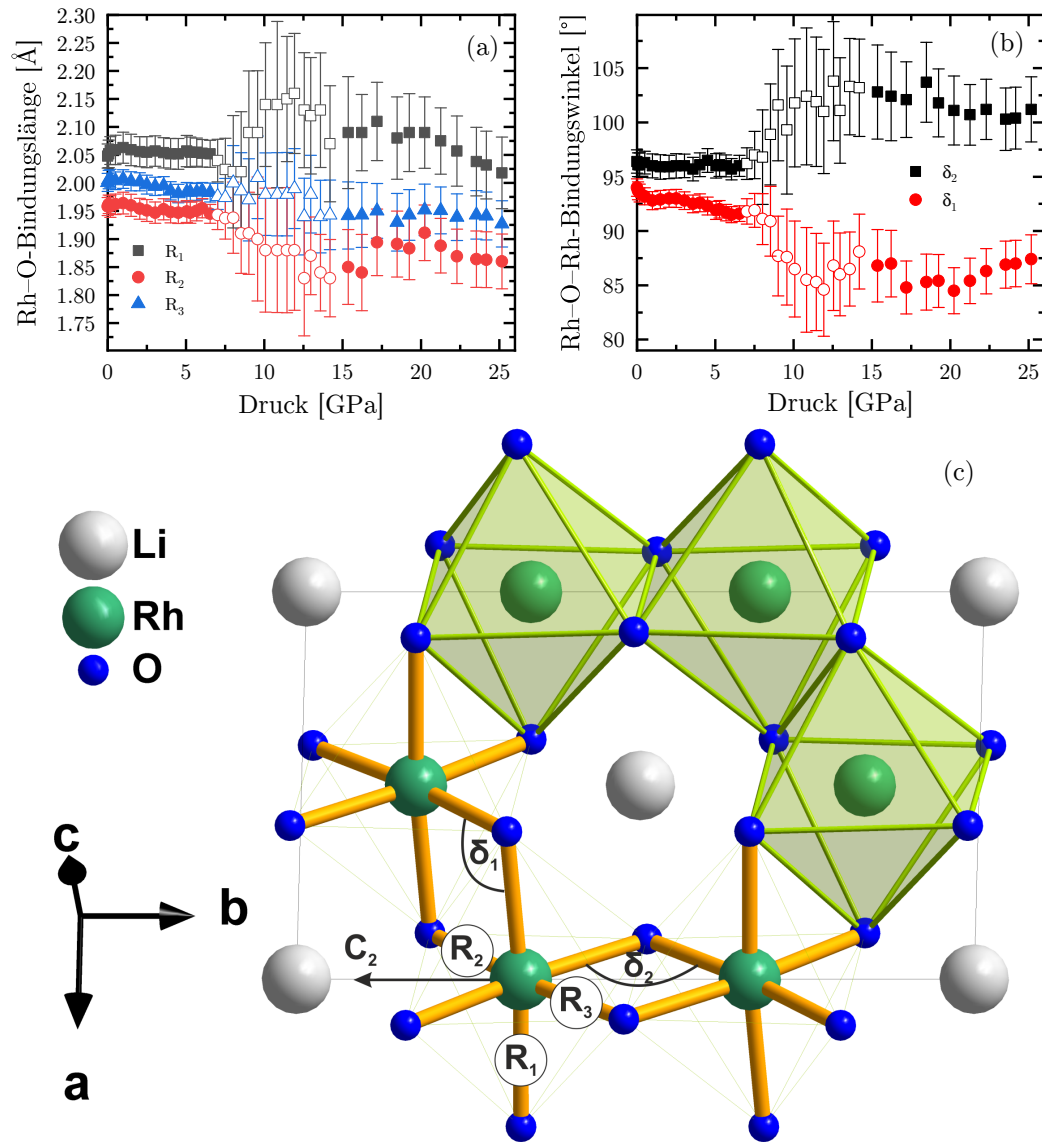


Abbildung 6.39: Druckabhängigkeit der verschiedenen (a) oktaedrischen Rh–O-Abstände R_1 , R_2 , R_3 und (b) der Rh–O–Rh-Bindungswinkel, die in (c) definiert sind. Die C_2 -Rotationsachse ist durch einen Pfeil markiert.

schweren¹¹. Bei Umgebungsdruck ist R_1 die längste Rh–O-Bindung, wodurch sich das apikale Sauerstoffatom definiert. Interessanterweise weisen auch die beiden basalen Rh–O-Bindungen R_2 und R_3 eine Hierarchie ($R_2 < R_3$) bei Umgebungsdruck

¹¹Zur Erinnerung, die Korrektur nach Bérar wurde angewendet um realistische Fehlerbalken abzuschätzen, da die Fehlerbalken der Rietveld-Verfeinerung auf die Anzahl der Datenpunkte gewichtet sind [114].

auf. Dies weist auf eine Verzerrung der Oktaeder und damit auf eine Anisotropie im ligandenvermittelten Hopping hin. Denn das Hopping über das Sauerstoffatom zwischen zwei Rh-Atomen, die über Z1 verbunden sind, involviert zwei R_3 -Rh-O-Bindungen, wohingegen zwischen zwei Rh-Atomen, die über X1/Y1 verbunden sind, eine R_1 - und eine R_2 -Rh-O-Bindung involviert ist. Der Gesamtpfad ist dabei für beide Richtungen bei Umgebungsdruck in etwa gleich, dahingegen verkürzt sich der Pfad für Z1 im Druckbereich $P < P_{c1}$ leicht gegenüber X1/Y1, da sich die R_3 -Bindungslänge der R_2 -Bindungslänge annähert. Oberhalb von P_{c2} gestaltet sich eine Diskussion durch die großen Fehlerbereich und durch einen eventuellen Einfluss der verborgenen Spuren der zweiten Phase schwierig. Jedoch bleibt die Hierarchie der Rh-O-Bindungen auch in der Hochdruckphase erhalten.

Die beiden Rh-O-Rh-Winkel betragen bei Umgebungsdruck $\delta_1 = 94,0(3)^\circ$ bzw. $\delta_2 = 96,4(4)^\circ$. Während der Winkel δ_2 in der Niederdruckphase keine Druckabhängigkeit zeigt, wird der Winkel δ_1 in diesem Bereich mit zunehmendem Druck spitzer. In der Hochdruckphase steigt der Winkel δ_2 deutlich auf rund 102° und behält im Rahmen des Fehlers seine Druckunabhängigkeit, während sich der Winkel δ_1 auf etwa 87° stark verringert. Interessanterweise findet der Eintritt der Zwischenphase bei einem Druck statt, bei dem δ_1 gegen 90° tendiert. 90° ist nach Referenzen [9, 21] ein spezieller Winkel für das ligandenvermittelte Hopping zwischen zwei Rh-Atomen. Die starke Abnahme des Winkels δ_1 zwischen P_{c1} und P_{c2} bestätigt die Bildung von Rh-Rh-Zickzack-Ketten entlang der kristallographischen a -Richtung, und konsequenterweise bestätigt der starke Anstieg des Winkels δ_2 den Anstieg der Z1-Bindungslänge. Für die elektronischen Zustände spielt neben den Bindungswinkeln auch die Verzerrung des RhO_6 -Oktaeders eine Rolle, da sie zu einer weiteren Aufspaltung der t_{2g} -Niveaus führt. Aufgrund der Fehlerbalken in der Bestimmung der Sauerstoffpositionen lässt sich allerdings keine zuverlässige Aussage über die Verzerrung des Oktaeders in der Hochdruckphase treffen. So sind zum Beispiel die Bindungslängenverzerrung Δ_{oct} und die Bindungswinkelverzerrung σ_{oct}^2 , die üblicherweise als Maß verwendet werden (siehe zum Beispiel [182–184]), über $\Delta_{\text{oct}} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 [(d_i - \bar{d}) / \bar{d}]^2$ und $\sigma_{\text{oct}}^2 = \frac{1}{11} \sum_{i=1}^{12} (\alpha_i - 90)^\circ{}^2$ definiert. Dabei bezeichnet d_i eine einzelne, \bar{d} die mittlere Rh-O-Bindungslänge und α_i einen einzelnen O-Rh-O-Bindungswinkel des Oktaeders. Bei Umgebungsdruck werden diese Parameter zu $\Delta_{\text{oct}}(0 \text{ GPa}) = 3,4(22) \cdot 10^{-4}$ und $\sigma_{\text{oct}}^2(0 \text{ GPa}) = 9,6(16)$ bestimmt. In der Hochdruckphase bei 25,2 GPa steigen diese Parameter zwar auf

$\Delta_{\text{oct}}(25,2 \text{ GPa}) = 1,1(12) \cdot 10^{-3}$ und $\sigma_{\text{oct}}^2(25,2 \text{ GPa}) = 20(6)$, allerdings ist der Fehlerbalken für Δ_{oct} größer als der ermittelte Wert. Damit lässt sich lediglich vermuten, dass die Bildung von Rh–Rh-Ketten die oktaedrische Struktur verzerrt, wobei das quantitative Ausmaß der Verzerrung durch den großen Fehlerbalken ungeklärt bleibt.

Kapitel 7

Diskussion

Die A_2MO_3 Honigwabenstrukturen werden in dieser Arbeit innerhalb von fünf außergewöhnlichen Modellen diskutiert. Eines dieser Modelle ist der relativistische Mott-Isolator mit einem $j_{\text{eff}} = 1/2$ -Grundzustand [11], der in Konkurrenz mit der Bildung quasimolekularer Orbitale steht [18]. Diese Konkurrenz wird in Abschnitt 7.1 diskutiert. Innerhalb des Mott-Regimes werden die Honigwabenstrukturen bezüglich der Realisierung einer Kitaev-Quantenspinflüssigkeit diskutiert, die allerdings in Konkurrenz zu einem magnetisch geordnetem Grundzustand und beide in Konkurrenz zu einer Dimerisierung des M – M -Netzwerkes steht. Anhand dieser Konkurrenz werden die Ergebnisse dieser Arbeit nun in Abschnitt 7.2 diskutiert. Durch den Vergleich mit verwandten Materialien lassen sich hierbei Rückschlüsse auf die dabei relevanten Parameter ziehen, die in einem (unvollständigem) Schaubild zusammengefasst sind.

Tabelle 7.1: Kompressionsmodule der untersuchten Verbindungen

Verbindung	K_0 [GPa]	$M_{0,a}$ [GPa]	$M_{0,b}$ [GPa]	$M_{0,c}$ [GPa]
Na_2IrO_3	101(1)	450(4)	439(3)	174,4(19)
$\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ $P < P_c$	106(5)	342(14)	339(13)	264(34)
$\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ $P > P_c$	125(3)	500(7)	497(6)	250(13)
Li_2RhO_3 $P < P_c$	100,4(4)	316,8(15)	300,3(17)	285(2)
Li_2RhO_3 $P > P_c$	118,4(13)	470(8)	370(6)	279(5)

7.1 Relativistischer Mott-Isolator *versus* Quasimolekulare Orbitale

Analysen der optischen Leitfähigkeit zeigen, dass sich Na_2IrO_3 konsistent zu den Ergebnissen von Referenz [19] im Grundzustand als relativistischer Mott-Isolator darstellen lässt. Die Lochdichte von $\bar{n}_{a_{1g}} = 0,35$ des quasimolekularen a_{1g} -Bandes am Γ -Punkt zeigt allerdings ebenfalls einen signifikanten QMO-Charakter, der von Sohn *et al.* [13] durch die Mischung der $j_{\text{eff}} = 1/2$ - mit den $j_{\text{eff}} = 3/2$ -Zuständen bestätigt wird. Chemischer Druck durch die partielle Substitution von Natrium durch isoelektronisches aber kleineres Lithium in der NaIr_2O_3 -Schicht reduziert nach den optischen Daten den QMO-Charakter. Die optische Leitfähigkeit von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$, bei dem nun ebenfalls die Na-Atome in der Zwischenschicht durch Li-Atome ersetzt wurden, folgt dabei dem Trend der Dotierungsreihe für $0 < x < 0,25$ nicht. Sie weist gegensätzlich auf einen erhöhten QMO-Charakter hin, der durch den ausgeprägten Bandcharakter von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ bestätigt wird. Auch wenn $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ hinsichtlich der Gitterparameter als Na_2IrO_3 komprimiert zu 29 GPa angesehen werden kann, zeigen die optischen Daten unter externem Druck nur geringe Veränderungen für Na_2IrO_3 bis zu einem Druck von 24 GPa. Während die Positionen der Beiträge von Na_2IrO_3 unter externem Druck (mit Ausnahme des Beitrages **D**) grundsätzlich Tendenzen in Richtung $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ aufweist, so weist die Entwicklung des spektralen Gewichts die gegensätzliche Tendenz auf. Die Ursache dieser Verschiebung hat deshalb ihren Ursprung vermutlich nicht in der Erhöhung des QMO-Charakters und ist zu gering, als dass sie hier im Detail diskutiert wird.

Das unterschiedliche Verhalten durch partielle und vollständige Substitution und externem Druck wird durch die unterschiedlichen Auswirkungen auf die IrO_6 -Oktaeder begründet. Für die Realisierung eines reinen QMO-Zustandes muss der direkte Hoppingparameter t zwischen benachbarten Übergangsmetallionen gering gegenüber dem indirekten Hoppingparameter t' sein. Während das direkte Hopping von der Überlappung der d-Orbitale benachbarter Übergangsmetallionen und damit, für eine nahezu unverzerrte Wabenstruktur, vom Ir–Ir-Abstand abhängt, so ist für t' sowohl der Ir–O-Abstand als auch der Ir–O–Ir-Bindungswinkel entscheidend [17]. Sowohl die Beugungsexperimente unter externem Druck an Einkristallen von Na_2IrO_3 und $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ dieser Arbeit, als auch die Pulverbeugungsexperimente von Manni *et al.* [130] liefern nicht die notwendige Genauigkeit für eine Diskussion

der Ir–O–Abstände und Ir–O–Ir-Bindungswinkel. Anhand der Pulverbeugungsexperimente von Li_2RhO_3 sind zwar Tendenzen in ebendiesen zu erkennen, allerdings fehlen mangels Einkristallen optische Untersuchungen an diesem Material. Deswegen wird die folgende Diskussion eher phänomenologisch geführt.

Der QMO-Grundzustand bildet sich unter der Annahme $\{J_{\text{H}}, \lambda\} < W \approx U$, während sich der relativistische Mott-Zustand aus der Annahme $W < \{J_{\text{H}}, \lambda\} < U$ ergibt [17]. Da für J_{H} , λ und U zwischen Na_2IrO_3 und $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ auch unter chemischem und externem Druck keine Veränderungen zu erwarten sind, ergibt sich der QMO-Charakter aus der Bandbreite und damit aus den Hoppingparametern. Leichte Verzerrungen der Struktur erhöhen nach Referenz [38] die Hoppingparameter innerhalb eines Sechsecks und unterdrücken das Hopping zwischen benachbarten Sechsecken. Dies führt zu einem erhöhten QMO-Charakter. Für $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ sind im Gegensatz zu Na_2IrO_3 leichte Verzerrungen der Struktur zu finden und der QMO-Charakter ist erhöht. Nach den optischen Daten wird dann durch chemischen Druck in der ab -Ebene das indirekte Hopping unterdrückt. Dies kann spekulativ durch weniger stark verzerrte Oktaeder verursacht sein.

Auch in einem rein lokalen Bild des relativistischen Mott-Isolators lässt sich diese Diskussion führen. Denn eine Verzerrung der IrO_6 -Oktaeder verursacht eine zusätzliche Aufspaltung der t_{2g} -Niveaus und bewirkt damit eine Verschiebung der Position der Beiträge. Da die einzige rein lokale Anregung **A** ($j_{\text{eff}} = 3/2 \rightarrow j_{\text{eff}} = 1/2$) weder durch chemischen, noch durch externen Druck signifikant in ihrer Position beeinflusst wird, müssen zwei benachbarte Oktaeder allerdings eine unterschiedliche Aufspaltung aufweisen, um die Verschiebung der Beiträge **B** und **C** zu erklären. Das erhöhte direkte Hopping t durch die kürzeren Ir–Ir-Abstände erhöht dann übereinstimmend mit Referenz [20] das spektrale Gewicht des Beiträge **B** von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ im Vergleich zu Na_2IrO_3 . Die Verringerung des spektralen Gewichtes dieses Beitrages durch die partielle Substitution von Na- durch Li-Atome, durch die ebenfalls die Ir–Ir-Abstände reduziert werden, widerspricht allerdings dieser These. Auch die Absorptionskante von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ besitzt einen zu Na_2IrO_3 unterschiedlichen Charakter. Weiterhin ist auch die Energielücke entgegen der Tendenz der Verschiebung der Beiträge von 340(6) meV bei Na_2IrO_3 auf 415(6) meV bei $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ erhöht. Dies weist auf einen qualitativen Unterschied in der elektronischen Struktur zwischen Na_2IrO_3 und $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ hin.

Clancy *et al.* [158] schlugen kürzlich einen Anstieg des QMO-Charakters von α -

Li_2IrO_3 in einem Druckbereich von 0,1-4,8 GPa anhand RIXS-Messungen an Pulverproben vor. Dieser Anstieg kann dabei auf die ebenfalls beobachtete Aufspaltung der zwei einzigartigen Ir–Ir-Bindungen von etwa 0,2 Å zurückgeführt werden, denn nach Referenz [38] kann eine solche zusätzliche Verzerrung den QMO-Charakter erhöhen. In dieser Arbeit wird an den Einkristallen im Druckbereich $< 3,8$ GPa keine solche Aufspaltung der Ir–Ir-Bindungen gefunden, und in Übereinstimmung damit weisen die optischen Daten auch nicht auf einen Anstieg des QMO-Charakters in diesem Druckbereich hin. In der dimerisierten Phase weisen die optischen Daten auf einen möglichen Anstieg des Mott-Charakters und auf deutliche trigonale Verzerrungen bei $P > 8$ GPa hin. Diese können den QMO-Charakter nicht erhöhen, da nach theoretischen DFT-Rechnungen der gleichen Gruppe [158] der QMO-Zustand in der dimerisierten Phase zusammenbricht.

Für Li_2RhO_3 ist die Vorhersage des QMO-Charakters nur anhand der Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente unter externem Druck schwierig. Durch die geringere Spin-Bahn-Wechselwirkung λ wird der relativistische Mott-Grundzustand unwahrscheinlicher [18] und bereits bei Umgebungsdruck sind die verfeinerten Rh–Rh-Bindungsabstände nicht mehr entartet, was zu einer Erhöhung des QMO-Charakters führen kann [38]. Die Tendenz eines Rh–O–Rh-Bindungswinkels in Richtung 90° , einem speziellem Winkel für die indirekten Wechselwirkungen [9, 21, 22], deutet aber auf mögliche interessante Veränderungen im Druckbereich 0-7 GPa hin. Daher sind hochwertige einkristalline Proben von Li_2RhO_3 für eine Untersuchung der optischen Leitfähigkeit unter Umgebungsdruck und externem Druck äußerst erstrebenswert.

7.2 Magnetische Ordnung *versus* Dimerisierung *versus* Kitaev-Spinflüssigkeit

Die Honigwabenstrukturen dieser Arbeit werden in drei miteinander konkurrierenden Grundzuständen diskutiert. Einerseits besitzt die Struktur durch die Entartung der Orbitale eine starke Tendenz zu spontaner Dimerisierung, welche dann durch magnetoelastische Wechselwirkungen stabilisiert werden [185]. Andererseits spielen in den Übergangsmetalloxiden magnetische Wechselwirkungen eine große Rolle, die in den Honigwabenstrukturen zu einer magnetischen Ordnung der Spins bei

niedrigen Temperaturen führen [11]. Anhand der Analyse der Energiebilanz zwischen der dimerisierten und symmetrischen Struktur von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ und Na_2IrO_3 wird von der Arbeitsgruppe Valentí geschlussfolgert, dass der dimerisierte Zustand in der d^4 -Konfiguration gegenüber der d^5 -Konfiguration energetisch bevorzugt wird, wohingegen die Spin-Bahn-Wechselwirkungen λ , die elektronische Korrelation U und die Hundsche Kopplung J_H die Bildung von Dimeren hemmen [123]. Auch ein großes zentrales Ion im Zentrum einer Wabe stabilisiert die symmetrische Anordnung. Der interessanteste Grundzustand ist die Realisierung einer reinen Kitaev-Quantenspinflüssigkeit (KQSL, *Kitaev quantum spin liquid*) [4, 40], die wie die magnetische Ordnung in einer dimerisierten Phase nicht realisiert werden kann. Für die Realisierung des Kitaev-Grundzustandes ist nach Referenz [4] eine anisotrope Wechselwirkung zwischen benachbarten Bindungen und damit eine Aufspaltung der t_{2g} -Niveaus in $j_{\text{eff}} = 1/2$ - und $j_{\text{eff}} = 3/2$ -Zustände notwendig, die durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung im Zusammenspiel mit der Coulomb-Wechselwirkung angetrieben wird. Die Bildung quasimolekularer Orbitale schließt einen reinen Kitaev-Zustand somit aus. Um den $j_{\text{eff}} = 1/2$ -Zustand halb zu besetzen wird die d^5 -Konfiguration vorausgesetzt. Ein idealer Winkel von 90° zwischen den benachbarten Übergangsmetallen und dem dazwischen liegendem Liganden der oktaedrischen Struktur ist neben einer unverzerrten Struktur eine weitere Voraussetzung [4]. Auch dreidimensionale Wechselwirkungen verhindern die Realisierung einer reinen Kitaev-Quantenspinflüssigkeit. Somit ergibt sich das (unvollständige) Schaubild in Abbildung 7.1, anhand dessen die Ergebnisse dieser Arbeit nun diskutiert werden.

Die magnetische Ordnung steht dabei in Konkurrenz mit der Dimerisierung des Ir–Ir-Netzwerkes. Ist die Energie, die das System durch die Bildung magnetischer Momente gewinnt, größer als die Energie, die durch die Unterbringung zweier Elektronen benachbarter Ir-Atome in ein Bindungsorbital, das durch die Dimerisierung des Ir–Ir-Netzwerkes entsteht, gewonnen wird, so wird der magnetisch geordnete Zustand bevorzugt [123]. In $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ findet ein Phasenübergang von der magnetischen Ordnung zur dimerisierten Struktur bei 3,8 GPa statt. Der kritische Ir–Ir-Abstand am Phasenübergang beträgt $2,95 \text{ \AA}$. Dieser kritische Abstand wird für Na_2IrO_3 erst bei einem Druck von $\approx 45 \text{ GPa}$ theoretisch vorhergesagt [123]. Dieser höhere Druck kann auf den Druckoffset (hinsichtlich der Gitterparameter) von $\approx 29 \text{ GPa}$ zwischen Na_2IrO_3 und $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ im Zusammenspiel mit einer deutlich weniger starken Kompressibilität von Na_2IrO_3 in der ab -Ebene zurückgeführt wer-

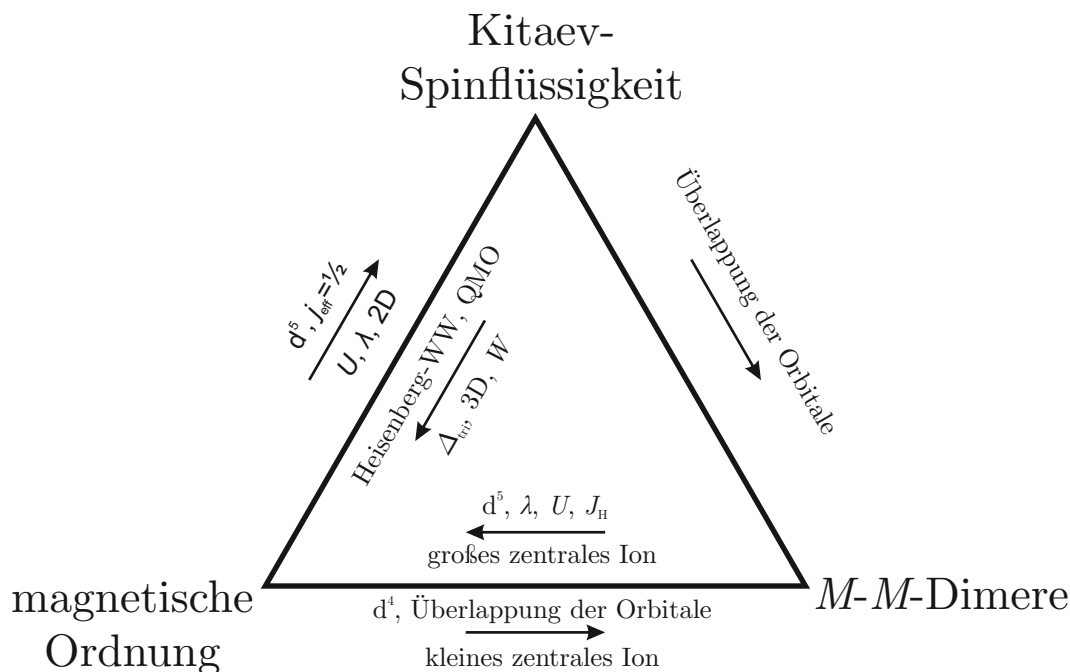


Abbildung 7.1: Die relevanten Parameter für die sich gegenseitig ausschließenden Grundzustände.

den. Diese zeigt sich an den erhöhten linearen Modulen M_a und M_b , die bei Na_2IrO_3 zu 440-450 GPa und bei $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ zu ≈ 340 GPa bestimmt wurden. Ein ähnliches Muster ist zwischen Li_2RuO_3 , das bei Umgebungsdruck dimerisiert ist [179, 186], und Na_2RuO_3 , das bei Umgebungsdruck undimerisiert vorliegt [186] und nach theoretischer Vorhersage bei ≈ 3 GPa dimerisiert [187], zu erkennen. Das im Gegensatz zum Li-Atom größere Na-Atom im Zentrum der Honigwabe bewirkt damit eine mechanische Stabilisierung und verhindert damit die Dimerisierung der Struktur. Diese These kann potentiell anhand des experimentellen Nachweises der Dimerisierung von Na_2IrO_3 und Na_2RuO_3 und anhand von strukturellen Messungen an 25 % dotiertem $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{IrO}_3$ überprüft werden. Denn in dieser Verbindung sind alle stabilisierenden Na-Atome durch Li-Atome ersetzt, weshalb nach dieser These die Verbindung bei einem ähnlichem Druck wie $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ dimerisieren sollte.

Ersetzt man nun im Fall von Li_2RhO_3 das Ir durch Rh, so beeinflusst man gleichzeitig mehrere Parameter. Einerseits verringert sich der Ionenradius von 76,5 pm (Ir^{4+}) um etwa 3 % auf 74 pm (Rh^{4+}) [161] (kleinere räumliche Ausdehnung der 4d- gegenüber den 5d-Orbitalen) und die Gitterparameter werden lediglich um ≈ 1 % verringert (siehe Tabelle 5.1, Seite 54). Dadurch sollte durch die geringere Über-

lappung der Orbitale der notwendige Druck, bei dem die dimerisierte Struktur bevorzugt wird, erhöht werden¹. Weiterhin sind die elektronische Korrelation U und die Hundsche Kopplung J_H um rund 25 % erhöht [24], aber dafür die Spin-Bahn-Wechselwirkung deutlich verringert. Durch das Wechselspiel dieser Parameter wird die Dimerisierung erst bei einem höheren Druck von ≈ 7 GPa energetisch bevorzugt. Dass sich in dieser Verbindung über einen großen Druckbereich (8 GPa) zwei Phasen ausbilden, weist darauf hin, dass der energetische Vorteil der dimerisierten Struktur gering ist [170–173].

Li_2RuO_3 ist, wie bereits angesprochen, bereits bei Umgebungsdruck dimerisiert, obwohl es nahezu identische elektronische Korrelation U und Spin-Bahn-Wechselwirkung λ wie Li_2RhO_3 besitzt und die Hundsche Kopplung J_H des Ru^{4+} reduziert ist. Die Ursache hierfür ist, dass Ru^{4+} in der d^4 -Konfiguration vorliegt und damit nur vier Valenzelektronen besitzt. Dadurch ist der energetische Gewinn durch die Bildung von Bindungsorbitalen deutlich erhöht [123]. $\alpha\text{-RuCl}_3$ mit d^5 -Konfiguration hingegen liegt bei Raumtemperatur in einer undimerisierten Honigwabenstruktur vor. Da $\alpha\text{-RuCl}_3$ das stabilisierende Ion im Zentrum der Honigwabe fehlt, dimerisiert die Struktur aber bereits unter einem externen Druck von ≈ 1 GPa [166, 188].

Die Realisierung einer reinen Kitaev-Quantenspinflüssigkeit ist bei Na_2IrO_3 und $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ bereits ausgeschlossen, da beide Verbindungen bei Umgebungsdruck unterhalb von $T_N < 15$ K antiferromagnetisch ordnen. Die Nähe zu der Bildung quasimolekularer Orbitale steht dabei für $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ der Kitaev-Quantenspinflüssigkeit ebenfalls entgegen. Beide Materialien werden aber ebenfalls im Heisenberg-Kitaev-Modell diskutiert [5, 189], in welchem Kitaev-Wechselwirkungen eine (dominante) Rolle spielen können [7, 190], aber auch gewöhnliche Heisenberg-Wechselwirkungen auftreten. Die optischen Daten deuten auf ein reduziertes direktes Hopping zwischen zwei benachbarten Übergangsmetallen und/oder auf einen ansteigenden Mott-Charakter mit zunehmenden Dotierungsgrad $0 < x < 0,25$ hin. Infolgedessen werden mit zunehmender Dotierung ebenfalls erhöhte Kitaev-Wechselwirkungen erwartet. Diese erhöhten Signaturen werden von Gupta *et al.* durch Raman-Messungen beobachtet [137] und decken sich damit, dass die Néel-Temperatur mit stei-

¹Die linearen Module M_a und M_b unterscheiden sich zwischen $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ und Li_2RhO_3 nur um etwa 10 %, was im Druckbereich bis 25 GPa nur maximal einen Unterschied $< 0,5$ % in den Gitterparametern bewirkt.

gender Dotierung von 15 K auf $\approx 5,5$ K sinkt [130, 131]. Im Gegensatz zu chemischem Druck gibt es bei Anwendung von externem Druck keine Anzeichen für eine Erhöhung der Kitaev-Wechselwirkungen. Zwar deuten die optischen Daten von α - Li_2IrO_3 möglicherweise auf eine Erhöhung des Mott-Charakters bei $P > 8$ GPa hin, allerdings ist die Realisierung einer Kitaev-Quantenspinflüssigkeit in der dimerisierten Phase oberhalb $P = 3,8$ GPa nicht möglich. An Li_2RhO_3 -Pulverkristalliten wird beobachtet, dass sich ein Rh–O–Rh-Bindungswinkel den ersehnten 90° nähert, allerdings wird der elektronische Grundzustand durch im Vergleich zur Spin-Bahn-Wechselwirkung größeren Bandbreite theoretisch eher im QMO-Regime vermutet [18]. Der experimentelle Nachweis des elektronischen Grundzustandes von Li_2RhO_3 fehlt allerdings mangels einkristalliner Proben zum Zeitpunkt dieser Arbeit noch.

Viel näher an einer Kitaev-Quantenspinflüssigkeit befindet sich das verwandte α - RuCl_3 , das aber unterhalb von 7 K ebenfalls antiferromagnetisch ordnet [191–193]. Unter externem Druck von ≈ 1 GPa bricht die magnetische Ordnung zusammen und ein neuer Quantenzustand entsteht [194]. Dieser neue Quantenzustand ist allerdings nicht die ersehnte Kitaev-Quantenspinflüssigkeit, sondern ein Kristall mit Valenzbindung geordneter Dimere [166] möglicherweise ähnlich wie im Fall von α - Li_2IrO_3 [158] und Li_2RuO_3 [180]. Legt man ein hohes magnetisches Feld (7–10 T) in der Honigwabenebene in α - RuCl_3 an, so kann der magnetische Grundzustand unterdrückt werden [195–197]. Dass diese Phase eine Spinflüssigkeit ist, wurde dann mittels Kernspinresonanz [198], thermischer Leitfähigkeit [199–201], Terrahertz-Spektroskopie [202, 203] und Neutronenstreuung [204] begründet, allerdings kürzlich erneut in Frage gestellt [205]. Der Unterschied zu den in dieser Arbeit diskutierten $A_2\text{MO}_3$ -Verbindungen besteht zum einen, durch die van-der-Waals-Bindung der Honigwabenschichten in der c -Richtung [191, 206] in α - RuCl_3 , in einem deutlich stärker zweidimensionalen Charakter dieser Verbindung. Weiterhin steht der $j_{\text{eff}} = 1/2$ -Mott-Isolator bei α - RuCl_3 nicht in Konkurrenz zur Bildung quasimolekularer Orbitale [207] und die Oktaeder sind aufgrund der fehlenden trigonalen Verzerrung symmetrischer [191, 208]. Alle diese Beobachtungen sind in dem Schaubild in Abbildung 7.1 zusammengefasst, aber weitere Untersuchungen sind notwendig, um diese Mechanismen vollständiger verstehen zu können.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Die optischen Daten dieser Arbeit bestätigen, dass der Grundzustand der Honigwabenverbindung Na_2IrO_3 ein relativistischer Mott-Isolator, allerdings mit quasimolekularem Orbitalcharakter (QMO-Charakter), ist. Diese beiden Grundzustände können dabei als gegensätzliche Grenzfälle betrachtet werden, wobei eine Mischung möglich ist. Chemischer Druck in Form von partieller Substitution der Na-Atome im Zentrum der Waben durch kleinere Li-Atome $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{IrO}_3$ mit $x \leq 0,25$ erhöht nach den optischen Daten den Mott-Charakter der Verbindung. Dieser erhöhte Mott-Charakter lässt begleitend auch auf erhöhte Kitaev-Wechselwirkungen schließen, wobei die Realisierung einer reinen Kitaev-Quantenspinflüssigkeit (KQSL) nicht erreicht wird. Dahingegen ist der Grundzustand von Na_2IrO_3 nach den optischen und strukturellen Daten robust gegen externen Druck bis zum höchsten erreichten Druck von ≈ 25 GPa und nur eine leichte Verringerung des spektralen Gewichtes wird im Bereich der d–d-Anregungen beobachtet.

Auch wenn $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ hinsichtlich der Gitterparameter strukturell nahezu identisch mit Na_2IrO_3 bei 29 GPa ist, zeigen sich deutliche Veränderungen: Die optische Leitfähigkeit von $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ folgt dabei weder den Trends von externem noch chemischem Drucks auf Na_2IrO_3 und weist auf einen erhöhten QMO-Charakter bei $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ hin. Die Ursachen dieses unterschiedlichen Verhaltens wurden mit Hilfe der strukturellen und gitterdynamischen Eigenschaften auf die unterschiedliche Auswirkung des chemischen Drucks (vorrangig Druck in der *ab*-Ebene), externem Druck (vorrangig Druck in *c*-Richtung) und der Substitution der Zwischenschicht durch kleinere Li-Atome ($\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$) auf die IrO_6 -Oktaeder zurückgeführt. Demnach sind bei $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ die IrO_6 -Oktaeder stärker verzerrt, so dass sich ein erhöhtes

Hopping innerhalb eines Sechseckes ergibt, und die Bildung von QMO bevorzugt wird, wohingegen dieses Hopping durch weniger stark verzerrte Oktaeder unter chemischem Druck reduziert wird und folglich der Mott-Charakter und die Kitaev-Wechselwirkungen erhöht werden.

Die Röntgenbeugungsexperimente, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, zeigen, dass die Ir–Ir-Bindungen von α -Li₂IrO₃ bei einem kritischem Druck $P = 3,8$ GPa spontan dimerisieren. Ein spontaner Phasenübergang wird ebenfalls durch die optischen Daten im Bereich der Gitterschwingungen unterstützt. Die d–d-Anregungen hingegen zeigen erst bei einem deutlich höherem Druck von ≈ 8 GPa Hinweise auf eine trigonale Verzerrung und einen möglichen Anstieg des Mott-Charakters. Durch den Vergleich mit Li₂RhO₃, das nach den strukturellen Daten dieser Arbeit ebenfalls einen Phasenübergang durch die Bildung von Rh–Rh-Ketten bei ≈ 7 GPa zeigt, und mit weiteren Honigwabenstrukturen, wurde ein Schaubild erstellt, das die konkurrierenden Zustände magnetischer Ordnung, Bildung von Dimeren und Realisierung einer Kitaev-Quantenspinflüssigkeit in Zusammenhang bringt.

Demnach bewirken ein großes zentrales Ion, die d^5 -Konfiguration, eine große Spin-Bahn-Wechselwirkung, starke Korrelationen und eine starke Hundsche Koppelung alle einen Vorzug der magnetischen Ordnung gegenüber der Bildung von Dimeren in den Honigwabenstrukturen. Die d^4 -Konfiguration und eine starke Überlappung der benachbarten d-Orbitale hingegen unterstützt energetisch die Bildung von Dimeren. Die Realisierung der ersehnten Kitaev-Quantenspinflüssigkeit setzt die d^5 -Konfiguration voraus, und wird unter der Annahme von gegenüber der Bandbreite starker Spin-Bahn-Wechselwirkung und Korrelation, die zu einem reinen $j_{\text{eff}} = 1/2$ -Mott-Isolator führt, realisiert. Weiterhin müssen auch die gewöhnlichen isotropen Heisenberg-Wechselwirkungen und dreidimensionale Wechselwirkungen zwischen benachbarten Honigwabenschichten verschwinden. Ist dann noch die trigonale Verzerrung der ML_6 -Oktaeder ($M = d^5$ -Ion, $L = \text{Ligand}$) gering und wird ein $M-L-M$ -Winkel von 90° erreicht, so kann die Kitaev-Quantenspinflüssigkeit, wie möglicherweise im Fall von α -RuCl₃ unter einem Magnetfeld von > 7 T, realisiert werden. Von den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien werden nach den optischen Daten (Na_{1-x}Li_x)₂IrO₃ mit $x = 0,25$ die stärksten Kitaev-Wechselwirkungen erwartet, wobei die ersehnte Kitaev-Quantenspinflüssigkeit nicht realisiert wird.

Literaturverzeichnis

- [1] KHOMSKII, Daniel: *Transition metal compounds*. Cambridge : Cambridge University Press, 2014. – ISBN 978–1–107–02017–7
- [2] ŠMEJKAL, Libor ; MOKROUSOV, Yuriy ; YAN, Binghai ; MACDONALD, Allan H.: Topological antiferromagnetic spintronics. In: *Nature Physics* 14 (2018), Nr. 3, S. 242
- [3] KHALIULLIN, Giniyat: Orbital Order and Fluctuations in Mott Insulators. In: *Progress of Theoretical Physics Supplement* 160 (2005), S. 155
- [4] JACKELI, G. ; KHALIULLIN, G.: Mott Insulators in the Strong Spin-Orbit Coupling Limit: From Heisenberg to a Quantum Compass and Kitaev Models. In: *Physical Review Letters* 102 (2009), Nr. 1, S. 017205
- [5] SINGH, Yogesh ; MANNI, S. ; REUTHER, J. ; BERLIJN, T. ; THOMALE, R. ; KU, W. ; TREBST, S. ; GEGENWART, P.: Relevance of the Heisenberg-Kitaev Model for the Honeycomb Lattice Iridates $A_2\text{IrO}_3$. In: *Physical Review Letters* 108 (2012), Nr. 12, S. 127203
- [6] CHOI, S. K. ; COLDEA, R. ; KOLMOGOROV, A. N. ; LANCASTER, T. ; MAZIN, I. I. ; BLUNDELL, S. J. ; RADAELLI, P. G. ; SINGH, Yogesh ; GEGENWART, P. ; CHOI, K. R. ; CHEONG, S.-W. ; BAKER, P. J. ; STOCK, C. ; TAYLOR, J.: Spin Waves and Revised Crystal Structure of Honeycomb Iridate Na_2IrO_3 . In: *Physical Review Letters* 108 (2012), Nr. 12, S. 127204
- [7] ALPICH SHEV, Zhanybek ; MAHMOOD, Fahad ; CAO, Gang ; GEDIK, Nuh: Confinement-Deconfinement Transition as an Indication of Spin-Liquid-Type Behavior in Na_2IrO_3 . In: *Physical Review Letters* 114 (2015), Nr. 1, S. 017203

- [8] YAMAJI, Youhei ; SUZUKI, Takafumi ; YAMADA, Takuto ; SUGA, Sei-ichiro ; KAWASHIMA, Naoki ; IMADA, Masatoshi: Clues and criteria for designing a Kitaev spin liquid revealed by thermal and spin excitations of the honeycomb iridate Na_2IrO_3 . In: *Physical Review B* 93 (2016), Nr. 17, S. 174425
- [9] WINTER, Stephen M. ; TSIRLIN, Alexander A. ; DAGHOFER, Maria ; VAN DEN BRINK, Jeroen ; SINGH, Yogesh ; GEGENWART, Philipp ; VALENTÍ, Roser: Models and materials for generalized Kitaev magnetism. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 29 (2017), Nr. 49, S. 493002
- [10] O'BRIEN, T. E. ; ROŽEK, P. ; AKHMEROV, A. R.: Majorana-Based Fermionic Quantum Computation. In: *Physical Review Letters* 120 (2018), Nr. 22, S. 220504
- [11] SINGH, Yogesh ; GEGENWART, P.: Antiferromagnetic Mott insulating state in single crystals of the honeycomb lattice material Na_2IrO_3 . In: *Physical Review B* 82 (2010), Nr. 6, S. 064412
- [12] COMIN, R. ; LEVY, G. ; LUDBROOK, B. ; ZHU, Z.-H. ; VEENSTRA, C. N. ; ROSEN, J. A. ; SINGH, Yogesh ; GEGENWART, P. ; STRICKER, D. ; HANCOCK, J. N. ; VAN DER MAREL, D. ; ELFIMOV, I. S. ; DAMASCELLI, A.: Na_2IrO_3 as a Novel Relativistic Mott Insulator with a 340-meV Gap. In: *Physical Review Letters* 109 (2012), Nr. 26, S. 266406
- [13] SOHN, C. H. ; KIM, H.-S. ; QI, T. F. ; JEONG, D. W. ; PARK, H. J. ; YOO, H. K. ; KIM, H. H. ; KIM, J.-Y. ; KANG, T. D. ; CHO, Deok-Yong ; CAO, G. ; YU, J. ; MOON, S. J. ; NOH, T. W.: Mixing between $J_{\text{eff}} = 1/2$ and $3/2$ orbitals in Na_2IrO_3 : A spectroscopic and density functional calculation study. In: *Physical Review B* 88 (2013), Nr. 8, S. 085125
- [14] GRETARSSON, H. ; CLANCY, J. P. ; LIU, X. ; HILL, J. P. ; BOZIN, Emil ; SINGH, Yogesh ; MANNI, S. ; GEGENWART, P. ; KIM, Jungho ; SAID, A. H. ; CASA, D. ; GOG, T. ; UPTON, M. H. ; KIM, Heung-Sik ; YU, J. ; KATUKURI, Vamshi M. ; HOZOI, L. ; VAN DEN BRINK, Jeroen ; KIM, Young-June: Crystal-Field Splitting and Correlation Effect on the Electronic Structure of A_2IrO_3 . In: *Physical Review Letters* 110 (2013), Nr. 7, S. 076402

- [15] KIM, Choong H. ; KIM, Heung S. ; JEONG, Hogyun ; JIN, Hosub ; YU, Jaejun: Topological Quantum Phase Transition in $5d$ Transition Metal Oxide Na_2IrO_3 . In: *Physical Review Letters* 108 (2012), Nr. 10, S. 106401
- [16] SHITADE, Atsuo ; KATSURA, Hosho ; KUNES, Jan ; QI, Xiao-Liang ; ZHANG, Shou-Cheng ; NAGAOSA, Naoto: Quantum Spin Hall Effect in a Transition Metal Oxide Na_2IrO_3 . In: *Physical Review Letters* 102 (2009), Nr. 25, S. 256403
- [17] MAZIN, I. I. ; JESCHKE, Harald O. ; FOYEVTSOVA, Kateryna ; VALENTÍ, Roser ; KHOMSKII, D. I.: Na_2IrO_3 as a Molecular Orbital Crystal. In: *Physical Review Letters* 109 (2012), Nr. 19, S. 197201
- [18] MAZIN, I. I. ; MANNI, S. ; FOYEVTSOVA, K. ; JESCHKE, Harald O. ; GEGENWART, P. ; VALENTÍ, Roser: Origin of the insulating state in honeycomb iridates and rhodates. In: *Physical Review B* 88 (2013), Nr. 3, S. 035115
- [19] KIM, Beom H. ; SHIRAKAWA, Tomonori ; YUNOKI, Seiji: From a Quasi-molecular Band Insulator to a Relativistic Mott Insulator in t_{2g}^5 Systems with a Honeycomb Lattice Structure. In: *Physical Review Letters* 117 (2016), Nr. 18, S. 187201
- [20] LI, Ying ; FOYEVTSOVA, Kateryna ; JESCHKE, Harald O. ; VALENTÍ, Roser: Analysis of the optical conductivity for A_2IrO_3 ($\text{A}=\text{Na}, \text{Li}$) from first principles. In: *Physical Review B* 91 (2015), Nr. 16, S. 161101
- [21] WINTER, Stephen M. ; LI, Ying ; JESCHKE, Harald O. ; VALENTÍ, Roser: Challenges in design of Kitaev materials: Magnetic interactions from competing energy scales. In: *Physical Review B* 93 (2016), Nr. 21, S. 214431
- [22] LI, Ying ; WINTER, Stephen M. ; JESCHKE, Harald O. ; VALENTÍ, Roser: Electronic excitations in $\gamma\text{-Li}_2\text{IrO}_3$. In: *Physical Review B* 95 (2017), Nr. 4, S. 045129
- [23] HUBBARD, J.: Electron Correlations in Narrow Energy Bands. In: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 276 (1963), Nr. 1365, S. 238

- [24] ŞAŞIOĞLU, Ersoy ; FRIEDRICH, Christoph ; BLÜGEL, Stefan: Effective Coulomb interaction in transition metals from constrained random-phase approximation. In: *Physical Review B* 83 (2011), Nr. 12, S. 121101
- [25] ARYASETIAWAN, F. ; KARLSSON, K. ; JEPSEN, O. ; SCHÖNBERGER, U.: Calculations of Hubbard U from first-principles. In: *Physical Review B* 74 (2006), Nr. 12, S. 125106
- [26] HAKEN, Hermann ; WOLF, Hans C.: *Atom- und Quantenphysik: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Berlin und Heidelberg : Springer, 2004 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 978–3–642–18519–9
- [27] CLANCY, J. P. ; CHEN, N. ; KIM, C. Y. ; CHEN, W. F. ; PLUMB, K. W. ; JEON, B. C. ; NOH, T. W. ; KIM, Young-June: Spin-orbit coupling in iridium-based 5d compounds probed by x-ray absorption spectroscopy. In: *Physical Review B* 86 (2012), Nr. 19, S. 195131
- [28] KIM, B. J. ; JIN, Hosub ; MOON, S. J. ; KIM, J.-Y. ; PARK, B.-G. ; LEEM, C. S. ; YU, Jaejun ; NOH, T. W. ; KIM, C. ; OH, S.-J. ; PARK, J.-H. ; DURAIRAJ, V. ; CAO, G. ; ROTENBERG, E.: Novel $j_{\text{eff}} = 1/2$ Mott State Induced by Relativistic Spin-Orbit Coupling in Sr_2IrO_4 . In: *Physical Review Letters* 101 (2008), Nr. 7, S. 076402
- [29] QI, T. F. ; KORNETA, O. B. ; LI, L. ; BUTROUNA, K. ; CAO, V. S. ; WAN, Xiangang ; SCHLOTTMANN, P. ; KAUL, R. K. ; CAO, G.: Spin-orbit tuned metal-insulator transitions in single-crystal $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). In: *Physical Review B* 86 (2012), Nr. 12, S. 125105
- [30] MARTINS, Cyril ; AICHHORN, Markus ; VAUGIER, Loig ; BIERMANN, Silke: Reduced effective spin-orbital degeneracy and spin-orbital ordering in paramagnetic transition-metal oxides: Sr_2IrO_4 versus Sr_2RhO_4 . In: *Physical Review Letters* 107 (2011), Nr. 26, S. 266404
- [31] HUND, F.: Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel. In: *Zeitschrift für Physik* 33 (1925), Nr. 1, S. 345
- [32] GEORGES, Antoine ; MEDICI, Luca d. ; MRAVLJE, Jernej: Strong Correlations from Hund's Coupling. In: *Annual Review of Condensed Matter Physics* 4 (2013), Nr. 1, S. 137

- [33] MOTT, Nevill F.: *Metal-insulator transitions*. 2nd ed. London : Taylor & Francis, 1990. – ISBN 0–85066–783–6
- [34] KIM, Beom H. ; KHALIULLIN, G. ; MIN, B. I.: Electronic excitations in the edge-shared relativistic Mott insulator: Na_2IrO_3 . In: *Physical Review B* 89 (2014), Nr. 8, S. 081109
- [35] MANNI, Soham: *Synthesis and investigation of frustrated Honeycomb lattice iridates and rhodates*. Göttingen, Georg-August-Universität Göttingen, Dissertation, 2014
- [36] TODOROVA, Vanya ; JANSEN, Martin: Synthesis, Structural Characterization and Physical Properties of a New Member of Ternary Lithium Layered Compounds - Li_2RhO_3 . In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 637 (2011), Nr. 1, S. 37
- [37] LUO, Yongkang ; CAO, Chao ; SI, Bingqi ; LI, Yuke ; BAO, Jinke ; GUO, Hanjie ; YANG, Xiaojun ; SHEN, Chenyi ; FENG, Chunmu ; DAI, Jianhui ; CAO, Guanghan ; XU, Zhu-an: Li_2RhO_3 : A spin-glassy relativistic Mott insulator. In: *Physical Review B* 87 (2013), Nr. 16, S. 161121
- [38] FOYEVTSOVA, Kateryna ; JESCHKE, Harald O. ; MAZIN, I. I. ; KHOMSKII, D. I. ; VALENTÍ, Roser: Ab initio analysis of the tight-binding parameters and magnetic interactions in Na_2IrO_3 . In: *Physical Review B* 88 (2013), Nr. 3, S. 035107
- [39] YAMAJI, Youhei ; NOMURA, Yusuke ; KURITA, Moyuru ; ARITA, Ryotaro ; IMADA, Masatoshi: First-Principles Study of the Honeycomb-Lattice Iridates Na_2IrO_3 in the Presence of Strong Spin-Orbit Interaction and Electron Correlations. In: *Physical Review Letters* 113 (2014), Nr. 10, S. 107201
- [40] KITAEV, Alexei: Anyons in an exactly solved model and beyond. In: *Annals of Physics* 321 (2006), Nr. 1, S. 2
- [41] LIEB: Flux phase of the half-filled band. In: *Physical Review Letters* 73 (1994), Nr. 16, S. 2158
- [42] MORIYA, Tôru: Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism. In: *Physical Review* 120 (1960), Nr. 1, S. 91

- [43] GORYO, Jun ; MAEDA, Nobuki: Magnetic Response in Quantized Spin Hall Phase of Correlated Electrons. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 80 (2011), Nr. 4, S. 044707
- [44] BOUGUER, Pierre: *Essai d'optique sur la gradation de la lumière*. Paris : C. Jombert, 1729
- [45] LAMBERT, Jean-Henri: *Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*. Augustae Vindelicorum (Augsburg) : Sumptibus Vidvae Eberhardi Klett, Typis Christophori Petri Detleffsen, 1760
- [46] BEER, August: Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten. In: *Annalen der Physik* 86 (1852), S. 78
- [47] FOX, Mark: *Optische Eigenschaften von Festkörpern*. München : Oldenbourg, 2012 (Forschung). – ISBN 978–3–486–71240–7
- [48] KRAMER, H. A.: Some remarks on the theory of absorption and refraction of X-rays. In: *Nature* 117 (1926), Nr. 2952, S. 775
- [49] KRAMER, H. A.: In: *Estratto dagli Atti del Congresso internazionale dei Fisici* 2 (1927), S. 545
- [50] DE LAER KRONIG, R.: On the Theory of Dispersion of X-Rays. In: *Journal of the Optical Society of America* 12 (1926), Nr. 6, S. 547
- [51] GROSSE, P. ; OFFERMANN, V.: Analysis of reflectance data using the Kramers-Kronig Relations. In: *Applied Physics A Solids and Surfaces* 52 (1991), Nr. 2, S. 138
- [52] HENKE, B. L. ; GULLIKSON, E. M. ; DAVIS, J. C.: X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at $E = 50\text{--}30,000$ eV, $Z = 1\text{--}92$. In: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 54 (1993), Nr. 2, S. 181
- [53] PORTER, Charles ; TANNER, David B.: *Data analysis programs*. <http://www.phys.ufl.edu/~tanner/datan.html>. Version: 2017

- [54] DRESSEL, Martin ; GRÜNER, George: *Electrodynamics of solids: Optical properties of electrons in matter*. Cambridge : Cambridge University Press, 2002. – ISBN 0–51101–439–2
- [55] KUZMANY, Hans: *Solid-State Spectroscopy*. Berlin und Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2009. – ISBN 978–3–642–01478–9
- [56] WOOTEN, F.: *Optical properties of solids*. New York : Academic Press, 1972. – ISBN 0–12763–450–9
- [57] XI, Xiaoxiang ; MA, Chunli ; LIU, Zhenxian ; CHEN, Zhiqiang ; KU, Wei ; BERGER, H. ; MARTIN, C. ; TANNER, D. B. ; CARR, G. L.: Signatures of a Pressure-Induced Topological Quantum Phase Transition in BiTeI. In: *Physical Review Letters* 111 (2013), Nr. 15, S. 155701
- [58] GÜNZLER, Helmut ; GREMLICH, Hans-Ulrich: *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. 4., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2003. – ISBN 3–527–30801–6
- [59] GRIFFITHS, Peter R. ; HASETH, James A.: *Fourier transform infrared spectrometry*. 2nd ed. Hoboken, New Jersey : Wiley-Interscience, 2007. – ISBN 978–0–471–19404–0
- [60] SCHRADER, Bernhard: *Infrared and raman spectroscopy: Methods and applications*. Weinheim : VCH, 1995. – ISBN 3–527–26446–9
- [61] GOTTWALD, Wolfgang ; WACHTER, Gerhard: *IR-Spektroskopie für Anwender*. Weinheim : Wiley-VCH, 1997 (Die Praxis der instrumentellen Analytik). – ISBN 3–527–28749–3
- [62] BRUKER OPTIK GMBH: *VERTEX 80v: Benutzerhandbuch*. Ettlingen : BRUKER OPTIK GmbH, 2006
- [63] YANG, Honghua U. ; D'ARCHANGEL, Jeffrey ; SUNDHEIMER, Michael L. ; TUCKER, Eric ; BOREMAN, Glenn D. ; RASCHKE, Markus B.: Optical dielectric function of silver. In: *Physical Review B* 91 (2015), Nr. 23, S. 435
- [64] RAKIĆ, A. D.: Algorithm for the determination of intrinsic optical constants of metal films: Application to aluminum. In: *Applied Optics* 34 (1995), Nr. 22, S. 4755

- [65] MCPEAK, Kevin M. ; JAYANTI, Sriharsha V. ; KRESS, Stephan J. P. ; MEYER, Stefan ; IOTTI, Stelio ; ROSSINELLI, Aurelio ; NORRIS, David J.: Plasmonic Films Can Easily Be Better: Rules and Recipes. In: *ACS Photonics* 2 (2015), Nr. 3, S. 326
- [66] BABAR, Shaista ; WEAVER, J. H.: Optical constants of Cu, Ag, and Au revisited. In: *Applied Optics* 54 (2015), Nr. 3, S. 477
- [67] PETER, Fritz: Über Brechungsindizes und Absorptionskonstanten des Diamanten zwischen 644 und 226 m μ . In: *Zeitschrift für Physik* 15 (1923), Nr. 1, S. 358
- [68] EBERT, Hermann: *Physikalisches Taschenbuch*. Fünfte, vollständig überarbeitete und teils neugefaßte Auflage. Wiesbaden : Vieweg+Teubner Verlag, 1976. – ISBN 978–3–322–86085–9
- [69] BRUKER OPTIK GMBH: *HYPERION: Benutzerhandbuch*. Ettlingen : BRUKER OPTIK GmbH, 2011
- [70] LIPSON, Stephen G. ; LIPSON, Henry S. ; TANNHAUSER, David S.: *Optik*. Berlin und Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1997. – ISBN 978–3–540–61912–3
- [71] NASSE, Michael J. ; WOEHL, Jörg C.: Realistic modeling of the illumination point spread function in confocal scanning optical microscopy. In: *Journal of the Optical Society of America A* 27 (2010), Nr. 2, S. 295
- [72] HECHT, Eugene: *Optics*. Fifth edition, global edition. Boston : Pearson, 2017. – ISBN 978–1–292–09693–3
- [73] ANDOR: *Grating Resolution Calculator* | Andor. <http://www.andor.com/ResolutionCalculator.aspx>. Version: 2017
- [74] HUBER, G. ; SYASSEN, K. ; HOLZAPFEL, W. B.: Pressure dependence of 4f levels in europium pentaphosphate up to 400 kbar. In: *Physical Review B* 15 (1977), Nr. 11, S. 5123
- [75] RECIO, J. M. (Hrsg.) ; MENÉNDEZ, J. M. (Hrsg.) ; LA OTERO DE ROZA, Alberto (Hrsg.): *An introduction to high-pressure science and technology*.

Boca Raton and London and New York : CRC Press Taylor & Francis Group, 2016. – ISBN 978–1–4987–3623–7

- [76] SHERMAN, W. F. ; STADTMULLER, A. A.: *Experimental techniques in high-pressure research*. Chichester : Wiley, 1987. – ISBN 0–471–10313–6
- [77] PINCEAUX, J.-P. ; MAURY, J.-P. ; BESSON, J.-M.: Solidification of helium, at room temperature under high pressure. In: *Journal de Physique Lettres* 40 (1979), Nr. 13, S. 307
- [78] ASAUMI, K. ; KONDO, Y.: Effect of very high pressure on the optical absorption spectra in CsI. In: *Solid State Communications* 40 (1981), Nr. 7, S. 715
- [79] ZHAO, Qiang ; ZHANG, Zheng ; OUYANG, Xiaoping: Electronic structure and optical properties of CsI under high pressure: A first-principles study. In: *RSC Advances* 7 (2017), Nr. 83, S. 52449
- [80] PHILIPP, H. R. ; TAFT, E. A.: Optical Properties of Diamond in the Vacuum Ultraviolet. In: *Physical Review* 127 (1962), Nr. 1, S. 159
- [81] PHILLIP, H. R. ; TAFT, E. A.: Kramers-Kronig Analysis of Reflectance Data for Diamond. In: *Physical Review* 136 (1964), Nr. 5A, S. A1445
- [82] EREMETS, M. I. ; TIMOFEEV, Yu. A.: Miniature diamond anvil cell: Incorporating a new design for anvil alignment. In: *Review of Scientific Instruments* 63 (1992), Nr. 5, S. 3123
- [83] THOMAS, Michael E. ; TROPF, William J.: Optical Properties of Diamond. In: *Johns Hopkins APL Technical Digest* 14 (1993), Nr. 1, S. 16
- [84] NILSSON, P. O. ; MUNKBY, L.: Investigation of errors in the Kramers-Kronig analysis of reflectance data. In: *Physik der kondensierten Materie* 10 (1969), Nr. 3, S. 290
- [85] PLASKETT, J. S. ; SCHATZ, P. N.: On the Robinson and Price (Kramers-Kronig) Method of Interpreting Reflection Data Taken through a Transparent Window. In: *The Journal of Chemical Physics* 38 (1963), Nr. 3, S. 612

- [86] SYASSEN, K.: Ruby under pressure. In: *High Pressure Research* 28 (2008), Nr. 2, S. 75
- [87] MCCUMBER, D. E. ; STURGE, M. D.: Linewidth and Temperature Shift of the R Lines in Ruby. In: *Journal of Applied Physics* 34 (1963), Nr. 6, S. 1682
- [88] CHIJOKE, Akobuije D. ; NELLIS, W. J. ; SOLDATOV, A. ; SILVERA, Isaac F.: The ruby pressure standard to 150 GPa. In: *Journal of Applied Physics* 98 (2005), Nr. 11, S. 114905
- [89] BROWN, G. C.: Fluorescence Lifetimes of Ruby. In: *Journal of Applied Physics* 35 (1964), Nr. 10, S. 3062
- [90] CHERVIN, J. C. ; CANNY, B. ; MANCINELLI, M.: Ruby-spheres as pressure gauge for optically transparent high pressure cells. In: *High Pressure Research* 21 (2001), Nr. 6, S. 305
- [91] MUNRO, R. G. ; PIERMARINI, G. J. ; BLOCK, S. ; HOLZAPFEL, W. B.: Model line-shape analysis for the ruby R lines used for pressure measurement. In: *Journal of Applied Physics* 57 (1985), Nr. 2, S. 165
- [92] KUNTSCHER, C. A. ; PASHKIN, A. ; HOFFMANN, H. ; FRANK, S. ; KLEMM, M. ; HORN, S. ; SCHÖNLEBER, A. ; VAN SMAALEN, S. ; HANFLAND, M. ; GLAWION, S. ; SING, M. ; CLAESSEN, R.: Mott-Hubbard gap closure and structural phase transition in the oxyhalides TiOBr and TiOCl under pressure. In: *Physical Review B* 78 (2008), Nr. 3, S. 035106
- [93] BRAVAIS, A.: Les systemes formes par des pointes distribues regulierement sur un plan ou dans l'espace. In: *Journal de l'École polytechnique* (1850), S. 1
- [94] AROYO, Mois I.: *International Tables of Crystallography: Volume A: Space-group symmetry*. Sixth, revised edition. Chester, England : International Union of Crystallography, 2016. – ISBN 978-0-470-97423-0
- [95] SPIESS, Lothar: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. 2. Auflage. Wiesbaden : Vieweg + Teubner, 2009. – ISBN 978-3-8351-0166-1

- [96] MERLINI, Marco ; HANFLAND, Michael: Single-crystal diffraction at megabar conditions by synchrotron radiation. In: *High Pressure Research* 33 (2013), Nr. 3, S. 511
- [97] WIEDEMANN, Helmut: *Synchrotron Radiation*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2003 (Advanced Texts in Physics). – ISBN 978–3–662–05312–6
- [98] WILLMOTT, Philip: *An introduction to synchrotron radiation: Techniques and applications*. Chichester : Wiley, 2011. – ISBN 978–0–470–74579–3
- [99] ESRF: *ID15B - High Pressure Diffraction Beamline*. <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/MEx/ID15B>. Version: 2016
- [100] BUSING, W. R. ; LEVY, H. A.: Angle calculations for 3- and 4-circle X-ray and neutron diffractometers. In: *Acta Crystallographica* 22 (1967), Nr. 4, S. 457
- [101] RIGAKU OXFORD DIFFRACTION: *CrysAlisPro Software System, Version 1.171.38.43a*. Oxford, UK, 2016
- [102] PETŘÍČEK, Václav ; DUŠEK, Michal ; PALATINUS, Lukáš: Crystallographic Computing System JANA2006: General features. In: *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 229 (2014), Nr. 5, S. 345
- [103] BURLA, Maria C. ; CALIANDRO, Rocco ; CARROZZINI, Benedetta ; CASCARANO, Giovanni L. ; CUOCCI, Corrado ; GIACOVAZZO, Carmelo ; MALLAMO, Mariarosaria ; MAZZONE, Annamaria ; POLIDORI, Giampiero: Crystal structure determination and refinement via SIR2014. In: *Journal of Applied Crystallography* 48 (2015), Nr. 1, S. 306
- [104] PALATINUS, Lukáš ; CHAPUIS, Gervais: SUPERFLIP – a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions. In: *Journal of Applied Crystallography* 40 (2007), Nr. 4, S. 786
- [105] SHELDRICK, George M.: A short history of SHELX. In: *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances* 64 (2008), Nr. 1, S. 112

- [106] DEBYE, P. ; SCHERRER, P.: Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I. In: *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* 1916 (1916), S. 1
- [107] HULL, A. W.: A New Method of X-Ray Crystal Analysis. In: *Physical Review* 10 (1917), Nr. 6, S. 661
- [108] HAMMERSLEY, A. P. ; SVENSSON, S. O. ; HANFLAND, M. ; FITCH, A. N. ; HAUSERMANN, D.: Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. In: *High Pressure Research* 14 (1996), Nr. 4-6, S. 235
- [109] RIETVELD, H. M.: Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. In: *Acta Crystallographica* 22 (1967), Nr. 1, S. 151
- [110] LE BAIL, A. ; DUROY, H. ; FOURQUET, J. L.: Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction. In: *Materials Research Bulletin* 23 (1988), Nr. 3, S. 447
- [111] TOBY, Brian H.: R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? In: *Powder Diffraction* 21 (2006), Nr. 1, S. 67
- [112] PETŘÍČEK, Václav: *Profile functions used in Jana2000*. http://jana.fzu.cz/doc/powder_parameters.pdf. Version: 2016
- [113] YOUNG, Robert A.: *International Union of Crystallography monographs on crystallography*. Bd. 5: *The Rietveld method*. Reprinted. Oxford : Oxford University Press, 2002. – ISBN 0–19–855912–7
- [114] BÉRAR, J. F. ; LELANN, P.: E.s.d.'s and estimated probable error obtained in Rietveld refinements with local correlations. In: *Journal of Applied Crystallography* 24 (1991), Nr. 1, S. 1
- [115] NYE, John F.: *Physical properties of crystals: Their representation by tensors and matrices*. Neuauflage von 1992. New York : Oxford University Press, 1957. – ISBN 978–0–19–851165–6
- [116] ANGEL, Ross J. ; JACKSON, Jennifer M. ; REICHMANN, Hans J. ; SPEZIALE, Sergio: Elasticity measurements on minerals: A review. In: *European Journal of Mineralogy* 21 (2009), Nr. 3, S. 525

- [117] ALTENBACH, Holm: *Kontinuumsmechanik: Einführung in die materialunabhängigen und materialabhängigen Gleichungen*. 2. Auflage. Berlin : Springer Vieweg, 2012. – ISBN 978–3–642–24119–2
- [118] ANGEL, Ross J. ; ALVARO, Matteo ; GONZALEZ-PLATAS, Javier: EosFit7c and a Fortran module (library) for equation of state calculations. In: *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 229 (2014), Nr. 5, S. 405
- [119] KNIGHT, Kevin S.: Analytical expressions to determine the isothermal compressibility tensor and the isobaric thermal expansion tensor for monoclinic crystals: application to determine the direction of maximum compressibility in jadeite. In: *Physics and Chemistry of Minerals* 37 (2010), Nr. 8, S. 529
- [120] ANGEL, R. J.: Equations of State. In: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 41 (2000), Nr. 1, S. 35
- [121] MURNAGHAN, F. D.: Finite Deformations of an Elastic Solid. In: *American Journal of Mathematics* 59 (1937), Nr. 2, S. 235
- [122] HANFLAND, M. ; BEISTER, H. ; SYASSEN, K.: Graphite under pressure: Equation of state and first-order Raman modes. In: *Physical Review B* 39 (1989), Nr. 17, S. 12598
- [123] HERMANN, V. ; ALTMAYER, M. ; EBAD-ALLAH, J. ; FREUND, F. ; JESCHE, A. ; TSIRLIN, A. A. ; HANFLAND, M. ; GEGENWART, P. ; MAZIN, I. I. ; KHOMSKII, D. I. ; VALENTÍ, R. ; KUNTSCHER, C. A.: Competition between spin-orbit coupling, magnetism, and dimerization in the honeycomb iridates: α -Li₂IrO₃ under pressure. In: *Physical Review B* 97 (2018), Nr. 2, S. 020104(R)
- [124] BLAKSLEE, O. L. ; PROCTOR, D. G. ; SELDIN, E. J. ; SPENCE, G. B. ; WENG, T.: Elastic Constants of Compression-Annealed Pyrolytic Graphite. In: *Journal of Applied Physics* 41 (1970), Nr. 8, S. 3373
- [125] KOBAYASHI, H. ; KANNO, R. ; KAWAMOTO, Y. ; TABUCHI, M. ; NAKAMURA, O. ; TAKANO, M.: Structure and lithium deintercalation of Li_{2-x}RuO₃. In: *Solid State Ionics* 82 (1995), Nr. 1-2, S. 25

- [126] KOBAYASHI, Hironori ; TABUCHI, Mitsuharu ; SHIKANO, Masahiro ; KAGEYAMA, Hiroyuki ; KANNO, Ryoji: Structure, and magnetic and electrochemical properties of layered oxides, Li_2IrO_3 . In: *Journal of Materials Chemistry* 13 (2003), Nr. 4, S. 957
- [127] FREUND, F. ; WILLIAMS, S. C. ; JOHNSON, R. D. ; COLDEA, R. ; GEGENWART, P. ; JESCHE, A.: Single crystal growth from separated educts and its application to lithium transition-metal oxides. In: *Scientific Reports* 6 (2016), S. 35362
- [128] YE, Feng ; CHI, Songxue ; CAO, Huibo ; CHAKOUMAKOS, Bryan C. ; FERNANDEZ-BACA, Jaime A. ; CUSTELCEAN, Radu ; QI, T. F. ; KORNETA, O. B. ; CAO, G.: Direct evidence of a zigzag spin-chain structure in the honeycomb lattice: A neutron and x-ray diffraction investigation of single-crystal Na_2IrO_3 . In: *Physical Review B* 85 (2012), Nr. 18, S. 180403
- [129] O'MALLEY, Matthew J. ; VERWEIJ, Henk ; WOODWARD, Patrick M.: Structure and properties of ordered Li_2IrO_3 and Li_2PtO_3 . In: *Journal of Solid State Chemistry* 181 (2008), Nr. 8, S. 1803
- [130] MANNI, S. ; CHOI, Sungkyun ; MAZIN, I. I. ; COLDEA, R. ; ALTMAYER, Michaela ; JESCHKE, Harald O. ; VALENTÍ, Roser ; GEGENWART, P.: Effect of isoelectronic doping on the honeycomb-lattice iridate $A_2\text{IrO}_3$. In: *Physical Review B* 89 (2014), Nr. 24, S. 245113
- [131] CAO, G. ; QI, T. F. ; LI, L. ; TERZIC, J. ; CAO, V. S. ; YUAN, S. J. ; TOVAR, M. ; MURTHY, G. ; KAUL, R. K.: Evolution of magnetism in the single-crystal honeycomb iridates $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{IrO}_3$. In: *Physical Review B* 88 (2013), Nr. 22, S. 220414(R)
- [132] HERMANN, V. ; EBAD-ALLAH, J. ; FREUND, F. ; PIETSCH, I. M. ; JESCHE, A. ; TSIRLIN, A. A. ; DEISENHOFER, J. ; HANFLAND, M. ; GEGENWART, P. ; KUNTSCHER, C. A.: High-pressure versus isoelectronic doping effect on the honeycomb iridate Na_2IrO_3 . In: *Physical Review B* 96 (2017), Nr. 19, S. 195137
- [133] MORESCHINI, L. ; LO VECCHIO, I. ; BREZNAY, N. P. ; MOSER, S. ; ULSTRUP, S. ; KOCH, R. ; WIRJO, J. ; JOZWIAK, C. ; KIM, K. S. ; ROTENBERG,

- E. ; BOSTWICK, A. ; ANALYTIS, J. G. ; LANZARA, A.: Quasiparticles and charge transfer at the two surfaces of the honeycomb iridate Na_2IrO_3 . In: *Physical Review B* 96 (2017), Nr. 16, S. 161116
- [134] MEHLAWAT, Kavita ; SINGH, Yogesh: First-order density-wave-like transitions in surface-doped Na_2IrO_3 . In: *Physical Review B* 94 (2016), Nr. 4, S. 041109
- [135] LEI, Hechang ; YIN, Wei-Guo ; ZHONG, Zhicheng ; HOSONO, Hideo: Structural, magnetic, and electrical properties of $\text{Li}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$. In: *Physical Review B* 89 (2014), Nr. 2, S. 020409
- [136] WILLIAMS, S. C. ; JOHNSON, R. D. ; FREUND, F. ; CHOI, Sungkyun ; JESCHE, A. ; KIMCHI, I. ; MANNI, S. ; BOMBARDI, A. ; MANUEL, P. ; GEGENWART, P. ; COLDEA, R.: Incommensurate counterrotating magnetic order stabilized by Kitaev interactions in the layered honeycomb $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$. In: *Physical Review B* 93 (2016), Nr. 19, S. 195158
- [137] GUPTA, Satyendra N. ; SRILUCKSHMY, P. V. ; MEHLAWAT, Kavita ; BALLODHI, Ashiwini ; MISHRA, Dileep K. ; HASSAN, S. R. ; RAMAKRISHNAN, T. V. ; MUTHU, D. V. S. ; SINGH, Yogesh ; SOOD, A. K.: Raman signatures of strong Kitaev exchange correlations in $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)_2\text{IrO}_3$: Experiments and theory. In: *Europhysics Letters* 114 (2016), Nr. 4, S. 47004
- [138] CHALOUPKA, Jiří ; JACKELI, George ; KHALIULLIN, Giniyat: Zigzag Magnetic Order in the Iridium Oxide Na_2IrO_3 . In: *Physical Review Letters* 110 (2013), Nr. 9, S. 097204
- [139] HERMANN, V. ; EBAD-ALLAH, J. ; FREUND, F. ; JESCHE, A. ; TSIRLIN, A. A. ; GEGENWART, P. ; KUNTSCHER, C. A.: *Infrared spectroscopy of the honeycomb iridate $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ under pressure*. 2018
- [140] HERMANN, V. ; EBAD-ALLAH, J. ; FREUND, F. ; JESCHE, A. ; TSIRLIN, A. A. ; HANFLAND, M. ; GEGENWART, P. ; KUNTSCHER, C. A.: *Pressure-induced formation of Rh zigzag chains in the honeycomb rhodate Li_2RhO_3* . 2018

- [141] KRIZAN, J. W. ; ROUDEBUSH, J. H. ; FOX, G. M. ; CAVA, R. J.: The chemical instability of Na_2IrO_3 in air. In: *Materials Research Bulletin* 52 (2014), S. 162
- [142] GONZALEZ-PLATAS, Javier ; ALVARO, Matteo ; NESTOLA, Fabrizio ; ANGEL, Ross: EosFit7-GUI: A new graphical user interface for equation of state calculations, analyses and teaching. In: *Journal of Applied Crystallography* 49 (2016), Nr. 4, S. 1377
- [143] CLANCY, J. P. ; GRETARSSON, H. ; LEE, E. K. H. ; DI TIAN ; KIM, J. ; UPTON, M. H. ; CASA, D. ; GOG, T. ; ISLAM, Z. ; JEON, Byung-Gu ; KIM, Kee H. ; DESGRENIERS, S. ; KIM, Yong B. ; JULIAN, S. J. ; KIM, Young-June: X-ray scattering study of pyrochlore iridates: Crystal structure, electronic, and magnetic excitations. In: *Physical Review B* 94 (2016), Nr. 2, S. 024408
- [144] ZHAO, Yongsheng ; YANG, Wenge ; LI, Nana ; LI, Yan ; TANG, Ruilian ; LI, Hui ; ZHU, Hongyu ; ZHU, Pinwen ; WANG, Xin: Pressure-enhanced Insulating State and Trigonal Distortion Relaxation in Geometrically Frustrated Pyrochlore $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016), Nr. 17, S. 9436
- [145] ZHANG, F. X. ; LANG, M. ; LIU, Zhenxian ; EWING, R. C.: Pressure-induced disordering and anomalous lattice expansion in $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore. In: *Physical Review Letters* 105 (2010), Nr. 1, S. 015503
- [146] SAHA, Surajit ; MUTHU, D. V. S. ; SINGH, Surjeet ; DKHIL, B. ; SURYANARAYANAN, R. ; DHALENNE, G. ; POSWAL, H. K. ; KARMAKAR, S. ; SHARMA, Surinder M. ; REVCOLEVSCHI, A. ; SOOD, A. K.: Low-temperature and high-pressure Raman and x-ray studies of pyrochlore $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: Phonon anomalies and possible phase transition. In: *Physical Review B* 79 (2009), Nr. 13
- [147] HASKEL, D. ; FABBRIS, G. ; ZHERNENKOV, Mikhail ; KONG, P. P. ; JIN, C. Q. ; CAO, G. ; VAN VEENENDAAL, M.: Pressure Tuning of the Spin-Orbit Coupled Ground State in Sr_2IrO_4 . In: *Physical Review Letters* 109 (2012), Nr. 2, S. 027204

- [148] VEIGA, L. S. I. ; ETTER, M. ; GLAZYRIN, K. ; SUN, F. ; ESCANHOELA, C. A. ; FABBRIS, G. ; MARDEGAN, J. R. L. ; MALAVI, P. S. ; DENG, Y. ; STAVROPOULOS, P. P. ; KEE, H.-Y. ; YANG, W. G. ; VAN VEENENDAAL, M. ; SCHILLING, J. S. ; TAKAYAMA, T. ; TAKAGI, H. ; HASKEL, D.: Pressure tuning of bond-directional exchange interactions and magnetic frustration in the hyperhoneycomb iridate β -Li₂IrO₃. In: *Physical Review B* 96 (2017), Nr. 14, S. 140402(R)
- [149] BREZNAY, Nicholas P. ; RUIZ, Alejandro ; FRANO, Alex ; BI, Wenli ; BIRGENEAU, Robert J. ; HASKEL, Daniel ; ANALYTIS, James G.: Resonant x-ray scattering reveals possible disappearance of magnetic order under hydrostatic pressure in the Kitaev candidate γ -Li₂IrO₃. In: *Physical Review B* 96 (2017), Nr. 2, S. 020402
- [150] JENKINS, J. O. ; RAYNE, J. A. ; JR, R. W. Ure: Elastic Moduli and Phonon Properties of Bi₂Te₃. In: *Physical Review B* 5 (1972), Nr. 8, S. 3171
- [151] NAKAYAMA, A. ; EINAGA, M. ; TANABE, Y. ; NAKANO, S. ; ISHIKAWA, F. ; YAMADA, Y.: Structural phase transition in Bi₂Te₃ under high pressure. In: *High Pressure Research* 29 (2009), Nr. 2, S. 245
- [152] POLIAN, Alain ; GAUTHIER, Michel ; SOUZA, Sergio M. ; TRICHÊS, Daniela M. ; LIMA, João Cardoso d. ; GRANDI, Tarciso A.: Two-dimensional pressure-induced electronic topological transition in Bi₂Te₃. In: *Physical Review B* 83 (2011), Nr. 11, S. 113106
- [153] GATULLE, M. ; FISCHER, M. ; CHEVY, A.: Elastic constants of the layered compounds Gas, GaSe, InSe, and their pressure dependence: I. Experimental part. In: *physica status solidi (b)* 119 (1983), Nr. 1, S. 327
- [154] ZHAO, You X. ; SPAIN, Ian L.: X-ray diffraction data for graphite to 20 GPa. In: *Physical Review B* 40 (1989), Nr. 2, S. 993
- [155] NG, Tai-Kai ; LEE, Patrick A.: Power-law conductivity inside the Mott gap: Application to κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃. In: *Physical Review Letters* 99 (2007), Nr. 15, S. 156402

- [156] PARK, H. J. ; SOHN, C. H. ; JEONG, D. W. ; CAO, G. ; KIM, K. W. ; MOON, S. J. ; JIN, Hosub ; CHO, Deok-Yong ; NOH, T. W.: Phonon-assisted optical excitation in the narrow bandgap Mott insulator $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$. In: *Physical Review B* 89 (2014), Nr. 15, S. 155115
- [157] JENDERKA, Marcus ; SCHMIDT-GRUND, Rüdiger ; GRUNDMANN, Marius ; LORENZ, Michael: Electronic excitations and structure of Li_2IrO_3 thin films grown on $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ (001) substrates. In: *Journal of Applied Physics* 117 (2015), Nr. 2, S. 025304
- [158] CLANCY, J. P. ; GRETARSSON, H. ; SEARS, J. A. ; SINGH, Yogesh ; DESGRENIERS, S. ; MEHLAWAT, Kavita ; LAYEK, Samar ; ROZENBERG, Gregory K. ; DING, Yang ; UPTON, M. H. ; CASA, D. ; CHEN, N. ; IM, Junhyuck ; LEE, Yongjae ; YADAV, R. ; HOZOI, L. ; EFREMOV, D. ; VAN DEN BRINK, J. ; KIM, Young-June: *Pressure-driven collapse of the relativistic electronic ground state in a honeycomb iridate*. 2018. – arXiv:1803.04056v1 [cond-mat.str-el]
- [159] JELLISON, G. E. ; MODINE, F. A.: Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. In: *Applied Physics Letters* 69 (1996), Nr. 3, S. 371
- [160] KROUMOVA, E. ; AROYO, M. I. ; PEREZ-MATO, J. M. ; KIROV, A. ; CAPILLAS, C. ; IVANTCHEV, S. ; WONDRA TSCHKE, H.: Bilbao Crystallographic Server: Useful Databases and Tools for Phase-Transition Studies. In: *Phase Transitions* 76 (2003), Nr. 1-2, S. 155
- [161] SHANNON, R. D.: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. In: *Acta Crystallographica Section A* 32 (1976), Nr. 5, S. 751
- [162] CORDERO, Beatriz ; GÓMEZ, Verónica ; PLATERO-PRATS, Ana E. ; REVÉS, Marc ; ECHEVERRÍA, Jorge ; CREMADES, Eduard ; BARRAGÁN, Flavia ; ALVAREZ, Santiago: Covalent radii revisited. In: *Dalton Transactions* (2008), Nr. 21, S. 2832
- [163] NISHIMOTO, Satoshi ; KATUKURI, Vamshi M. ; YUSHANKHAI, Viktor ; STOLL, Hermann ; RÖSSLER, Ulrich K. ; HOZOI, Liviu ; ROUSOCHATZ-

- AKIS, Ioannis ; VAN DEN BRINK, Jeroen: Strongly frustrated triangular spin lattice emerging from triplet dimer formation in honeycomb Li_2IrO_3 . In: *Nature Communications* 7 (2016), S. 10273
- [164] SINGH, H. P.: Determination of thermal expansion of germanium, rhodium and iridium by X-rays. In: *Acta Crystallographica Section A* 24 (1968), Nr. 4, S. 469
- [165] OWEN, E. A. ; YATES, E. L.: XLI. Precision measurements of crystal parameters. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 15 (1933), Nr. 98, S. 472
- [166] BASTIEN, G. ; GARBARINO, G. ; YADAV, R. ; MARTINEZ-CASADO, F. J. ; BELTRÁN RODRÍGUEZ, R. ; STAHL, Q. ; KUSCH, M. ; LIMANDRI, S. P. ; RAY, R. ; LAMPEN-KELLEY, P. ; MANDRUS, D. G. ; NAGLER, S. E. ; ROSLOVA, M. ; ISAEVA, A. ; DOERT, T. ; HOZOI, L. ; WOLTER, A. U. B. ; BÜCHNER, B. ; GECK, J. ; VAN DEN BRINK, J.: Pressure-induced dimerization and valence bond crystal formation in the Kitaev-Heisenberg magnet $\alpha\text{-RuCl}_3$. In: *Physical Review B* 97 (2018), Nr. 24, S. 241108
- [167] KUZMENKO, A. B.: Kramers–Kronig constrained variational analysis of optical spectra. In: *Review of Scientific Instruments* 76 (2005), Nr. 8, S. 083108
- [168] BHATTACHARJEE, Subhro ; LEE, Sung-Sik ; KIM, Yong B.: Spin–orbital locking, emergent pseudo-spin and magnetic order in honeycomb lattice iridates. In: *New Journal of Physics* 14 (2012), Nr. 7, S. 073015
- [169] JOHANNES, M. D. ; STUX, A. M. ; SWIDER-LYONS, K. E.: Electronic structure and properties of Li-insertion materials: Li_2RuO_3 and RuO_2 . In: *Physical Review B* 77 (2008), Nr. 7, S. 075124
- [170] XU, W. M. ; NAAMAN, O. ; ROZENBERG, G. K. ; PASTERNAK, M. P. ; TAYLOR, R. D.: Pressure-induced breakdown of a correlated system: The progressive collapse of the Mott-Hubbard state in RFeO_3 . In: *Physical Review B* 64 (2001), Nr. 9, S. 094411
- [171] LOA, I. ; SYASSEN, K. ; WANG, X. ; LICHTENBERG, F. ; HANFLAND, M. ; KUNTSCHER, C. A.: Crystal structure of $\text{LaTiO}_{3.41}$ under pressure. In: *Physical Review B* 69 (2004), Nr. 22, S. 224105

- [172] ROZENBERG, G. K. ; PASTERNAK, M. P. ; GORODETSKY, P. ; XU, W. M. ; DUBROVINSKY, L. S. ; LE BIHAN, T. ; TAYLOR, R. D.: Pressure-induced structural, electronic, and magnetic phase transitions in FeCl_2 studied by x-ray diffraction and resistivity measurements. In: *Physical Review B* 79 (2009), Nr. 21
- [173] KUNTSCHER, C. A. ; KLEMM, M. ; HORN, S. ; SING, M. ; CLAESSEN, R.: Possible metallization of the Mott insulators TiOCl and TiOBr : Effects of doping and external pressure. In: *The European Physical Journal Special Topics* 180 (2009), Nr. 1, S. 29
- [174] DREELE, Robert B. ; SUCHOMEL, Matthew R. ; TOBY, Brian H.: *Compute X-ray Absorption*. <http://11bm.xray.aps.anl.gov/absorb/absorb.php>. Version: 2013
- [175] BRÉGER, Julien ; JIANG, Meng ; DUPRÉ, Nicolas ; MENG, Ying S. ; SHAO-HORN, Yang ; CEDER, Gerbrand ; GREY, Clare P.: High-resolution X-ray diffraction, DIFFaX, NMR and first principles study of disorder in the Li_2MnO_3 - $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ solid solution. In: *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005), Nr. 9, S. 2575
- [176] CASAS-CABANAS, M. ; RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. ; CANALES-VÁZQUEZ, J. ; LALIGANT, Y. ; LACORRE, P. ; PALACÍN, M. R.: Microstructural characterisation of battery materials using powder diffraction data: DIFFaX, FAULTS and SH-FullProf approaches. In: *Journal of Power Sources* 174 (2007), Nr. 2, S. 414
- [177] BALE, E. S.: The Structure of Rhodium. In: *Platinum Metals Review* 2 (1958), Nr. 2, S. 61
- [178] MEHLAWAT, Kavita ; SINGH, Yogesh: First-order magnetostructural transition in single crystals of the honeycomb lattice ruthenate Li_2RuO_3 . In: *Physical Review B* 95 (2017), Nr. 7, S. 075105
- [179] MIURA, Yoko ; YASUI, Yukio ; SATO, Masatoshi ; IGAWA, Naoki ; KAKURAI, Kazuhisa: New-Type Phase Transition of Li_2RuO_3 with Honeycomb Structure. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 76 (2007), Nr. 3, S. 033705

- [180] KIMBER, Simon A. J. ; MAZIN, I. I. ; SHEN, Juan ; JESCHKE, Harald O. ; STRELTSOV, Sergey V. ; ARGYRIOU, Dimitri N. ; VALENTÍ, Roser ; KHOMSKII, Daniel I.: Valence bond liquid phase in the honeycomb lattice material Li_2RuO_3 . In: *Physical Review B* 89 (2014), Nr. 8, S. 081408
- [181] PARK, Junghwan ; TAN, Teck-Yee ; ADROJA, D. T. ; DAOUD-ALADINE, A. ; CHOI, Seongil ; CHO, Deok-Yong ; LEE, Sang-Hyun ; KIM, Jiyeon ; SIM, Hasung ; MORIOKA, T. ; NOJIRI, H. ; KRISHNAMURTHY, V. V. ; MANUEL, P. ; LEES, M. R. ; STRELTSOV, S. V. ; KHOMSKII, D. I. ; PARK, Je-Geun: Robust singlet dimers with fragile ordering in two-dimensional honeycomb lattice of Li_2RuO_3 . In: *Scientific Reports* 6 (2016), S. 25238
- [182] ERTL, A. ; HUGHES, J. M. ; PERTLIK, F. ; FOIT, F. F. ; WRIGHT, S. E. ; BRANDSTATTER, F. ; MARLER, B.: Polyhedron distortions in tormaline. In: *The Canadian Mineralogist* 40 (2002), Nr. 1, S. 153
- [183] KIM, Eung S. ; KIM, Soon H. ; YOON, Ki H.: Dependence of Thermal Stability on Octahedral Distortion of $(1-x)(\text{Ca}_{0.3}\text{Li}_{0.119}\text{Sm}_{0.427})\text{TiO}_3-x\text{LnAlO}_3$ (Ln=Nd, Sm) Ceramics. In: *Journal of the Ceramic Society of Japan, Supplement* (2004), Nr. 112, S. S1645
- [184] HOGAN, Tom ; WANG, Xiaoping ; CHU, H. ; HSIEH, David ; WILSON, Stephen D.: Doping-driven structural distortion in the bilayer iridate $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_3\text{Ir}_2\text{O}_7$. In: *Physical Review B* 95 (2017), Nr. 17, S. 174109
- [185] JACKELI, G. ; KHOMSKII, D. I.: Classical dimers and dimerized superstructure in an orbitally degenerate honeycomb antiferromagnet. In: *Physical Review Letters* 100 (2008), Nr. 14, S. 147203
- [186] WANG, J. C. ; TERZIC, J. ; QI, T. F. ; YE, Feng ; YUAN, S. J. ; ASWARTHAM, S. ; STRELTSOV, S. V. ; KHOMSKII, D. I. ; KAUL, R. K. ; CAO, G.: Lattice-tuned magnetism of Ru^{4+} ($4d^4$) ions in single crystals of the layered honeycomb ruthenates Li_2RuO_3 and Na_2RuO_3 . In: *Physical Review B* 90 (2014), Nr. 16, S. 161110
- [187] GAZIZOVA, D. D. ; USHAKOV, A. V. ; STRELTSOV, S. V.: Dimerization in honeycomb Na_2RuO_3 under pressure: A DFT study. In: *JETP Letters* 44 (2018), Nr. 161110, S. 5042

- [188] BIESNER, Tobias ; BISWAS, Sananda ; LI, Weiwu ; SAITO, Yohei ; PUSTOGOW, Andrej ; ALTMAYER, Michaela ; WOLTER, Anja U. B. ; BÜCHNER, Bernd ; ROSLOVA, Maria ; DOERT, Thomas ; WINTER, Stephen M. ; VALENTÍ, Roser ; DRESSEL, Martin: Detuning the honeycomb of α -RuCl₃: Pressure-dependent optical studies reveal broken symmetry. In: *Physical Review B* 97 (2018), Nr. 22, S. 220401
- [189] RAU, Jeffrey G. ; LEE, Eric Kin-Ho ; KEE, Hae-Young: Generic spin model for the honeycomb iridates beyond the Kitaev limit. In: *Physical Review Letters* 112 (2014), Nr. 7, S. 077204
- [190] MEHLAWAT, Kavita ; THAMIZHAVEL, A. ; SINGH, Yogesh: Heat capacity evidence for proximity to the Kitaev quantum spin liquid in A₂IrO₃ (A = Na, Li). In: *Physical Review B* 95 (2017), Nr. 14, S. 144406
- [191] KIM, Heung-Sik ; V., Vijay S. ; CATUNEANU, Andrei ; KEE, Hae-Young: Kitaev magnetism in honeycomb RuCl₃ with intermediate spin-orbit coupling. In: *Physical Review B* 91 (2015), Nr. 24, S. 241110
- [192] SEARS, J. A. ; SONGVILAY, M. ; PLUMB, K. W. ; CLANCY, J. P. ; QIU, Y. ; ZHAO, Y. ; PARSHALL, D. ; KIM, Young-June: Magnetic order in α -RuCl₃: A honeycomb-lattice quantum magnet with strong spin-orbit coupling. In: *Physical Review B* 91 (2015), Nr. 14, S. 144420
- [193] BANERJEE, A. ; BRIDGES, C. A. ; YAN, J-Q ; ACZEL, A. A. ; LI, L. ; STONE, M. B. ; GRANROTH, G. E. ; LUMSDEN, M. D. ; YIU, Y. ; KNOLLE, J. ; BHATTACHARJEE, S. ; KOVRIZHIN, D. L. ; MOESSNER, R. ; TENNANT, D. A. ; MANDRUS, D. G. ; NAGLER, S. E.: Proximate Kitaev quantum spin liquid behaviour in a honeycomb magnet. In: *Nature Materials* 15 (2016), Nr. 7, S. 733
- [194] WANG, Zhe ; GUO, Jing ; TAFTI, F. F. ; HEGG, Anthony ; SEN, Sudeshna ; SIDOROV, Vladimir A. ; LE WANG ; CAI, Shu ; YI, Wei ; ZHOU, Yazhou ; WANG, Honghong ; ZHANG, Shan ; YANG, Ke ; LI, Aiguo ; LI, Xiaodong ; LI, Yanchun ; LIU, Jing ; SHI, Youguo ; KU, Wei ; WU, Qi ; CAVA, Robert J. ; SUN, Liling: Pressure-induced melting of magnetic order and emergence of a new quantum state in α -RuCl₃. In: *Physical Review B* 97 (2018), Nr. 24, S. 245149

- [195] MAJUMDER, M. ; SCHMIDT, M. ; ROSNER, H. ; TSIRLIN, A. A. ; YASUOKA, H. ; BAENITZ, M.: Anisotropic $\text{Ru}^{3+} 4d^5$ magnetism in the $\alpha\text{-RuCl}_3$ honeycomb system: Susceptibility, specific heat, and zero-field NMR. In: *Physical Review B* 91 (2015), Nr. 18, S. 180401
- [196] SEARS, J. A. ; ZHAO, Y. ; XU, Z. ; LYNN, J. W. ; KIM, Young-June: Phase diagram of $\alpha\text{-RuCl}_3$ in an in-plane magnetic field. In: *Physical Review B* 95 (2017), Nr. 18, S. 180411
- [197] WOLTER, A. U. B. ; CORREDOR, L. T. ; JANSSEN, L. ; NENKOV, K. ; SCHÖNECKER, S. ; DO, S.-H. ; CHOI, K.-Y. ; ALBRECHT, R. ; HUNGER, J. ; DOERT, T. ; VOJTA, M. ; BÜCHNER, B.: Field-induced quantum criticality in the Kitaev system $\alpha\text{-RuCl}_3$. In: *Physical Review B* 96 (2017), Nr. 4, S. 041405
- [198] BAEK, S-H ; DO, S-H ; CHOI, K-Y ; KWON, Y. S. ; WOLTER, A. U. B. ; NISHIMOTO, S. ; VAN DEN BRINK, Jeroen ; BÜCHNER, B.: Evidence for a Field-Induced Quantum Spin Liquid in $\alpha\text{-RuCl}_3$. In: *Physical Review Letters* 119 (2017), Nr. 3, S. 037201
- [199] LEAHY, Ian A. ; POCS, Christopher A. ; SIEGFRIED, Peter E. ; GRAF, David ; DO, S-H ; CHOI, Kwang-Yong ; NORMAND, B. ; LEE, Minhyea: Anomalous Thermal Conductivity and Magnetic Torque Response in the Honeycomb Magnet $\alpha\text{-RuCl}_3$. 118 (2017), Nr. 18, S. 187203
- [200] YU, Y. J. ; XU, Y. ; RAN, K. J. ; NI, J. M. ; HUANG, Y. Y. ; WANG, J. H. ; WEN, J. S. ; LI, S. Y.: Ultralow-Temperature Thermal Conductivity of the Kitaev Honeycomb Magnet $\alpha\text{-RuCl}_3$ across the Field-Induced Phase Transition. In: *Physical Review Letters* 120 (2018), Nr. 6, S. 067202
- [201] HENTRICH, Richard ; WOLTER, Anja U. B. ; ZOTOS, Xenophon ; BRENIG, Wolfram ; NOWAK, Domenic ; ISAEVA, Anna ; DOERT, Thomas ; BANERJEE, Arnab ; LAMPEN-KELLEY, Paula ; MANDRUS, David G. ; NAGLER, Stephen E. ; SEARS, Jennifer ; KIM, Young-June ; BÜCHNER, Bernd ; HESS, Christian: Unusual Phonon Heat Transport in $\alpha\text{-RuCl}_3$: Strong Spin-Phonon Scattering and Field-Induced Spin Gap. In: *Physical Review Letters* 120 (2018), Nr. 11, S. 117204

- [202] WANG, Zhe ; RESCHKE, S. ; HÜVONEN, D. ; DO, S-H ; CHOI, K-Y ; GENSCHE, M. ; NAGEL, U. ; RÖHM, T. ; LOIDL, A.: Magnetic Excitations and Continuum of a Possibly Field-Induced Quantum Spin Liquid in α -RuCl₃. In: *Physical Review Letters* 119 (2017), Nr. 22, S. 227202
- [203] LITTLE, A. ; WU, Liang ; LAMPEN-KELLEY, P. ; BANERJEE, A. ; PATANKAR, S. ; REES, D. ; BRIDGES, C. A. ; YAN, J-Q ; MANDRUS, D. ; NAGLER, S. E. ; ORENSTEIN, J.: Antiferromagnetic Resonance and Terahertz Continuum in α -RuCl₃. In: *Physical Review Letters* 119 (2017), Nr. 22, S. 227201
- [204] BANERJEE, Arnab ; LAMPEN-KELLEY, Paula ; KNOLLE, Johannes ; BALZ, Christian ; ACZEL, Adam A. ; WINN, Barry ; LIU, Yaohua ; PAJEROWSKI, Daniel ; YAN, Jiaqiang ; BRIDGES, Craig A. ; SAVICI, Andrei T. ; CHAKOUMAKOS, Bryan C. ; LUMSDEN, Mark D. ; TENNANT, David A. ; MOESSNER, Roderich ; MANDRUS, David G. ; NAGLER, Stephen E.: Excitations in the field-induced quantum spin liquid state of α -RuCl₃. In: *npj Quantum Materials* 3 (2018), Nr. 1, S. 8
- [205] WINTER, Stephen M. ; RIEDL, Kira ; KAIB, David ; COLDEA, Radu ; VALENTÍ, Roser: Probing α -RuCl₃ Beyond Magnetic Order: Effects of Temperature and Magnetic Field. In: *Physical Review Letters* 120 (2018), Nr. 7, S. 077203
- [206] PLUMB, K. W. ; CLANCY, J. P. ; SANDILANDS, L. J. ; SHANKAR, V. V. ; HU, Y. F. ; BURCH, K. S. ; KEE, Hae-Young ; KIM, Young-June: α -RuCl₃: A spin-orbit assisted Mott insulator on a honeycomb lattice. In: *Physical Review B* 90 (2014), Nr. 4, S. 041112
- [207] SINN, Soobin ; KIM, Choong H. ; KIM, Beom H. ; LEE, Kyung D. ; WON, Choong J. ; OH, Ji S. ; HAN, Moon-sup ; CHANG, Young J. ; HUR, Namjung ; SATO, Hitoshi ; PARK, Byeong-Gyu ; KIM, Changyoung ; KIM, Hyeong-Do ; NOH, Tae W.: Electronic Structure of the Kitaev Material α -RuCl₃ Probed by Photoemission and Inverse Photoemission Spectroscopies. In: *Scientific Reports* 6 (2016), S. 39544
- [208] JOHNSON, R. D. ; WILLIAMS, S. C. ; HAGHIGHIRAD, A. A. ; SINGLETON, J. ; ZAPF, V. ; MANUEL, P. ; MAZIN, I. I. ; LI, Y. ; JESCHKE, H. O. ; VALENTÍ,

R. ; COLDEA, R.: Monoclinic crystal structure of α -RuCl₃ and the zigzag antiferromagnetic ground state. In: *Physical Review B* 92 (2015), Nr. 23, S. 235119

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuerst bei **Prof. Dr. Christine A. Kuntscher** für die Möglichkeit dieses spannende Projekt durchzuführen, aber auch für die zahlreichen fachlichen Aussprachen bei wissenschaftlichen und experimentellen Fragestellungen.

Bei **Dr. Alexander A. Tsirlin** für die Übernahme des Zweitgutachtens, für die theoretischen Berechnungen und für die zahlreichen wissenschaftlichen Fachgespräche zusammen mit **Prof. Dr. Philipp Gegenwart**. Bei der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Philipp Gegenwart für die Herstellung und Charakterisierung der Proben. Besonderer Dank gilt hierfür **Friedrich Freund** und **Ina Pietsch**.

Bei meinen **Kollegen**, für hilfreiche Ratschläge, die mich nach Rückschlägen erneut motiviert haben, insbesondere bei **Dr. Jihaan Ebad-Allah**, die mich bei vielen fachlichen Fragen unterstützen konnte. Bei allen weiteren Mitarbeitern des Lehrstuhls Experimentalphysik II von **Prof. Dr. Siegfried Horn** für die herzliche Aufnahme am Lehrstuhl.

Bei der Arbeitsgruppe von **Prof. Dr. Roser Valentí**, für die theoretischen Berechnungen und wissenschaftlichen Diskussionen.

Bei **Beate Spörhase** und den **Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt** für die Unterstützung bei technischen Problemen.

Bei meiner **Familie**, insbesondere meinen Eltern und Geschwistern, auf deren Unterstützung ich mich immer verlassen konnte. An dieser Stelle möchte ich mich besonders bei meiner Freundin **Veronika Huber** bedanken die mich moralisch während des Schreibens dieser Dissertation unterstützt hat.

Bei allen weiteren Personen, die ich hier vielleicht vergessen habe, die aber einen Anteil am Gelingen dieser Arbeit haben.